Estudo e conceção de um processo para aplicação doméstica de nanopartículas em tecidos têxteis

Dissertação desenvolvida em colaboração com a empresa Smart Inovation, Lda.

Pedro Jorge Ribeiro de Carvalho

Dissertação do MIEM

Orientador na Smart Inovation, Lda.: Dr. César Martins

Supervisores: Professor Xavier de Carvalho

Professor Joaquim Mendes

Professor Paulo Coelho

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Setembro de 2014

Resumo

Uma equipa de investigadores criou uma tecnologia produzindo nanopartículas suscetíveis de transportar vários princípios ativos e ligando-os às fibras de tecidos normalmente usados pelo homem. Essas nanopartículas podem ser usadas na prevenção de doenças, melhoria de qualidade de vida, proteção ambiental e conservação de materiais. Aqui serão focadas as que repelem mosquitos, evitando assim doenças por eles transmitidas, tais como a malária, o dengue, a febre-amarela, entre outras. A incorporação de princípios ativos em nanopartículas de sílica, que combatem bactérias, micróbios, térmitas, ácaros, e quando aplicado em meias ou luvas pode ser usado na prevenção de doenças como o pé de atleta, pé diabético ou frieiras.

Neste trabalho pretende-se estudar o método e a eficácia na aplicação desta tecnologia a nível doméstico, permitindo assim futuramente uma maior difusão da utilização das nanopartículas. Para tal, ir-se-á estudar a viabilidade da aplicação de nanopartículas por duas vias distintas, no final do ciclo de lavagem de uma máquina de lavar roupa e quando a roupa estiver colocada num estendal.

O tecido utilizado eram amostras de 1,2 m×1,2 m de uma mistura de algodão e poliéster, 50 % de cada, pois é conhecido por ser aquele onde as nanopartículas têm mais dificuldade em aderir. Optou-se pois por analisar o pior caso.

Embora a aplicação em estendal fosse relativamente fácil de implementar, já a aplicação na máquina de lavar roupa obrigou a um trabalho detalhado na área da automação, tendo-se utilizado um sistema autónomo de controlo, independente do sistema original, e comandado por computador para se poder controlar a referida máquina de acordo com as necessidades do estudo a realizar.

Na aplicação das nanopartículas numa máquina de lavar roupa, recorreu-se primeiramente a técnicas de visualização para otimizar o processo, embora este ainda possa vir a ser melhorado foi possível concluir que é possível aplicar as partículas de forma eficiente a partir de um único ponto de injeção, o que é muito útil para a implementação prática desta metodologia.

Na fase de análise de resultados procurou-se inicialmente detetar a presença das nanopartículas através de pesagens, mas tal não se verificou ser possível em virtude das pequenas variações de massa envolvidas e do efeito da humidade ambiente não estar controlado. Posteriormente recorreu-se a um microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução, para analisar amostras de tecido onde foram aplicadas as nanopartículas. Deste modo, foi possível concluir que os métodos de aplicação das nanopartículas analisados funcionam, não sendo as nanopartículas afetadas pelo agressivo processo de pulverização. Este é pois um passo no caminho de difundir o mais possível entre as populações esta nova tecnologia de defesa da saúde pública.

Palavra-chave: nanopartículas, anti mosquitos, repelente, têxtil biofuncional.

Abstract

A team of researchers has created a technology capable of producing nanoparticles carrying multiple active ingredients and linking them to fabric fibers commonly used by man. These nanoparticles can be used in preventing disease, improving quality of life, environmental protection and conservation of materials. Here the focus will be on mosquitoes repellent, thus preventing transmitted diseases, such as malaria, dengue, yellow fever, among others by. The incorporation of active ingredients in silica nanoparticles, will fight bacteria, microbes, termites, mites, and when applied in socks or gloves can be used in the prevention of diseases such as athlete's foot, diabetic foot or chilblains.

This paper intends to study the method and the effectiveness in implementing this technology domestically, allowing greater diffusion of the use of nanoparticles as well in the future. To do so, we will study the feasibility of application of nanoparticles in two different manners, at the end of a washing machine cycle and when the clothes are placed in a drying rack.

Samples of fabrics made of cotton and polyester (50% each) with dimensions of 1,2 m x 1,2 m were used, as it is known to be one where the nanoparticles have more difficulty adhere. We decided to choose to analyse the most difficult case.

Although the application in estendal was relatively easy to implement, the application in the washing machine has forced a detailed work in the area of automation, having used an autonomous programmable logic controller, independent of the original system, to be able to control the machine according to the needs of the study.

In the application of nanoparticles in a washing machine, we used primarily the visualization techniques to optimize the process, even though this might be improved it was possible to conclude that we can apply the particles efficiently from a single point of injection, which is very useful for the practical implementation of this methodology.

In an early stage of the results analysis it was sought to detect the presence of nanoparticles through weighing, but that was not possible to achieve due to the small mass variations involved and the uncontrolled effect of ambient moisture. Later we resorted to an electronic microscope of high resolution scanning, to analyze tissue samples where nanoparticles were applied. It was possible to conclude then that the tested methods for nanoparticles application did work, not being the nanoparticles affected by the aggressive spraying process. This is a small step on the way to disseminate as widely as possible among populations this new technology of public health protection.

Keywords: nanoparticles, anti mosquito repellent, biofunctional textiles.

Agradecimentos

Agradeço ao Dr. César Martins, da empresa Smart Inovation, por todo o seu apoio, pois sem ele este trabalho não seria possível.

Agradeço aos meus professores pelo incansável apoio, pelas críticas, pelo tempo e disponibilidade ao longo do trabalho, que se vieram a revelar extremamente importantes na conclusão deste trabalho, nomeadamente aos Professores Xavier de Carvalho, Paulo Coelho e Joaquim Gabriel Mendes que possuem uma especial vocação para ensinar e uma extrema capacidade de motivação.

Agradeço ao Professor Paulo Portugal e ao Daniel Silva, do Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores pelo auxílio prestado e pela simpatia com que sempre me trataram.

Agradeço a todo o Departamento de Engenharia Mecânica.

Agradeço ao Professor Paulo Abreu, do Departamento de Engenharia Mecânica pela disponibilização da máquina de lavar.

Agradeço ao Professor Jorge Lino, do Departamento de Engenharia Mecânica, pela disponibilização do Laboratório de Materialografia.

Agradeço ao Professor Lucas Silva, do Departamento de Engenharia Mecânica, pela disponibilização do laboratório de ensaios e seus instrumentos.

Agradeço ao Professor José Duarte, do Departamento de Engenharia Mecânica, pela disponibilização das instalações e ferramentas usadas pelo "Challenge Desafio Único".

Agradeço à D. Emília Soares, pelo apoio no Laboratório de Materialografia.

Agradeço ao Sr. António Ramalho e ao Sr. Joaquim Silva, pela disponibilização de material necessário neste trabalho.

Agradeço à Somelos Mix S.A., pelo corante fugaz.

Agradeço a toda a minha família, especialmente aos meus Pais, que foram os principais impulsionadores, lutadores e responsáveis pelo fim deste ciclo da minha vida.

Por último, gostaria de deixar o meu agradecimento a todos aqueles que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

.

Lista de figuras

FIGURA 1.1 PRODUTOS SMART INOVATION 6

FIGURA 1.2 APLICAÇÕES DAS NANOPARTÍCULAS 6

FIGURA 2.1 FOULARD DE IMPREGNAÇÃO 16

FIGURA 2.2 POPULAÇÃO EM RISCO DE CONTRAIR MALÁRIA (WHOMAP). 18

FIGURA 2.3 DISTRIBUIÇÃO DE MALÁRIA ENDÉMICA (WHO 2006) 20

FIGURA 2.4 GRÁFICO DE INCIDÊNCIA DE MALÁRIA EM CRIANÇAS (UNICEF 2007) 21

FIGURA 2.5 MOSQUITO É O ANIMAL MAIS MORTÍFERO DO MUNDO (GATESNOTES 2014) 24

FIGURA 3.1 MÁQUINA DE LAVAR ROUPA 27

FIGURA 3.2 SOFTWARE DO AUTOMATION STUDIO. 28

FIGURA 3.3 CX-ONE 31

FIGURA 3.4-CX-PROGRAMMER 32

FIGURA 3.5 CX-DESIGNER E CX-SIMULATOR 32

FIGURA 3.6 A) CABOS; B) CONVERSOR RS 232 – USB (UNIVERSAL SERIAL BUS) 33

FIGURA 3.7 A) SIMULAÇÃO EM PC; B) ATUAÇÃO DAS SAÍDAS 2 E 4 33

FIGURA 3.8 LIGAÇÃO AO MOTOR 34

FIGURA 3.9 SENTIDO DIRETO A 60 RPM 35

FIGURA 3.10 SENTIDO INVERSO (NÃO UTILIZADO) A 60 RPM 35

FIGURA 3.11 SENTIDO DIRETO A 400 RPM 35

FIGURA 3.12 CIRCUITO ELÉTRICO 36

FIGURA 4.1 BALANÇA 39

FIGURA 4.2 INTRODUÇÃO DO TECIDO NA MUFLA 40

FIGURA 4.3 CURVA DE SECAGEM 40

FIGURA 4.4 PISTOLA DE PINTURA 43

FIGURA 4.5 PRODUTO SMART INOVATION 44

FIGURA 4.6 AGLOMERADO DE NANOPARTÍCULAS 45

FIGURA 4.7 A) PREPARAÇÃO DA AMOSTRA B) COLOCAÇÃO NO DISCO 46

FIGURA 4.8 A) CRESSINGTON NO SEMAT B) CRESSINGTON TURBO SPUTTER COATER 208HR 46

FIGURA 4.9 A) VÁCUO B) DISCOS COM AMOSTRAS 47

FIGURA 4.10 MICROSCÓPIO ELETRÓNICO DE VARRIMENTO DE ULTRA ALTA RESOLUÇÃO 48

FIGURA 5.1 TESTES DE VISUALIZAÇÃO EM ESTENDAL 51

FIGURA 5.2 A) MOVIMENTO CORRETO; B) TRAJETÓRIA CORRETA 52

FIGURA 5.3 APLICAÇÃO DE PRODUTO FEITA EM ESTENDAL 53

FIGURA 5.4 APLICAÇÃO NA MÁQUINA DE LAVAR 54

FIGURA 5.5 RESULTADOS DO 1º TESTE 55

FIGURA 5.6 RESULTADOS DO 2º TESTE 56

FIGURA 5.7 RESULTADOS DO 3º TESTE 57

FIGURA 5.8 A) PISTOLA DE PINTURA; B) EXTENSÃO FLEXÍVEL 58

FIGURA 5.9 ESQUEMA DA PULVERIZAÇÃO DO PRODUTO EM MÁQUINA DE LAVAR 59

FIGURA 6.1 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 1 64

FIGURA 6.2 IMAGENS SEM DA AMOSTRA N.º 2, RETIRADAS DE LOCAIS DISTINTOS DO MESMO TECIDO 64

FIGURA 6.3 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 3 65

FIGURA 6.4 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 4 65

FIGURA 6.5 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 4. A) AMPLIAÇÃO 5000X B) AMPLIAÇÃO 10000X 66

FIGURA 6.6 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 5. PRESENÇA DE LIGANTE NAS FIBRAS DO TECIDO 66

FIGURA 6.7 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 5 67

FIGURA 6.8 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 6. PEQUENO AGLOMERADO DE NANOPARTÍCULAS 67

FIGURA 6.9 IMAGEM SEM DA AMOSTRA N.º 7. GRANDE AGLOMERADO DE NANOPARTÍCULAS 68

FIGURA A 1 MOTOR DE INDUÇÃO MONOFÁSICO 79

FIGURA A 2 ELETROVÁLVULA 79

FIGURA A 3; A) RESISTÊNCIA 2000 W; B) SONDA; C) TERMOSTATO; D) SELETOR 80

FIGURA A 4 PRESSOSTATO A) TUBO DE ESGOTO B) LIGAÇÕES ELÉTRICAS 80

FIGURA A 5 A) BOTONEIRA DE EMERGÊNCIA B) CONTACTO NO E NC 81

FIGURA A 6 A) INTERRUPTORES B) LIGAÇÕES ELÉTRICAS 81

FIGURA A 7 A) CONDENSADOR 14 µF B) CONDENSADOR 0,022 µF 82

FIGURA A 8 A) POLIA B) CORREIA 82

FIGURA A 9 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO PLC - C200HE 83

FIGURA A 10 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO CPU - C200HE 83

FIGURA A 11 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO MÓDULO C200H ID212 84

FIGURA A 12 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO MÓDULO C200H OC222 84

FIGURA A 13 PISTOLA DE PINTURA 85

FIGURA A 14 TERMÓMETRO 86

FIGURA A 15 BALANÇA KERN 87

FIGURA A 16 TECIDO 88

FIGURA B 1 GRAFCET 91

FIGURA B 2 TEMPORIZADORES E CONTADOR 92

FIGURA C1 FIRST CYCLE 95

FIGURA C 2 DIFU 95

FIGURA C 3 KEEP 95

FIGURA C 4 AÇÕES 96

FIGURA C 5 TIM 96

FIGURA D 1 CIRCUITO ELÉTRICO 99

Lista de tabelas

TABELA 2.1 PAÍSES MUNDIALMENTE AFETADOS (WHO 2014) 23

TABELA 3.1 LISTA DE COMPONENTES 29

TABELA 4.1 SECAGEM DE CADA AMOSTRA INDIVIDUAL 41

TABELA 4.2 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS COM DIFERENTES ÁGUAS 42

TABELA 4.3 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS 42

TABELA 4.4 CAUDAL DE ÁGUA 43

TABELA 4.5 PREPARAÇÃO DE PRODUTO REPELE MOSQUITO 44

TABELA 5.1 APLICAÇÃO NO ESTENDAL 52

TABELA 6.1 TEMPOS DE APLICAÇÃO 63

TABELA A 1 MÁQUINA DE LAVAR 79

TABELA A 2 ESPECIFICAÇÕES DA PISTOLA DE PINTURA 85

TABELA A 3 ESPECIFICAÇÕES DA MUFLA 85

TABELA A 4 ESPECIFICAÇÃO DO TERMÓMETRO 86

TABELA A 5 BALANÇA KERN 87

TABELA B 1 CODIFICAÇÃO DAS ENTRADAS E SAÍDAS 92

Lista de abreviaturas

CD-ROM	Compact Disc - Read Only Memory
CMDT	Centre for Malária & Tropical Diseases
DEM	Departamento de Engenharia Mecânica
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
EPA	Environmental Protection Agency USA
FBD	Function Block Diagrams
FDA	Food and Drug Administration
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GRAFCET	Graphe Fonctionnel de Commande Étape - Transition
IHMT	Instituto de Higiene e Medicina Tropical
PC	Personal Computer
PLC	Programmable Logic Controller
RBM	Roll Back Malaria
SEM	Scanning Electron Microscope
SEMAT/UM	Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho
SFC	Sequential Function Chart
ST	Structured Text
TEM	Transmission electron microscopy
USB	Universal Serial Bus
WHO	World Health Organization

Índice

Resumo II

Abstract III

Agradecimentos IV

Lista de figuras V

Lista de tabelas VIII

Lista de abreviaturas IX

Índice X

Capítulo 1 1

Introdução e Objetivos 3

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 3

1.2 Apresentação da Smart Inovation 3

1.3 Comercialização e Aplicação das nanopartículas 5

1.4 Concretização da parceria Smart Inovation/FEUP 6

1.5 Motivação do trabalho e objetivos 7

1.6 Estrutura da dissertação 7

Capítulo 2 9

Estado da arte e pertinência do tema 11

2.1 Têxteis técnicos e a sua evolução 11

2.2 Mosquitos 12

2.2.1 Estímulos que atraem os mosquitos 12

2.2.2 Como eliminar os mosquitos localmente 13

2.2.3 Inseticidas e repelentes 13

2.3 Métodos de aplicação de aditivos repele mosquito em substratos têxteis ... 15

2.3.1 Esgotamento 15

2.3.2 Revestimento/Coating *15*

2.3.3 Pulverização/Spray *15*

2.3.4 Impregnação *16*

2.4 Doenças potencialmente transmitidas por mosquitos 17

2.4.1 Malária ou Paludismo *17*

2.4.2 O portador - aspetos bio-ecológicos *18*

2.4.3 Transmissão e Epidemiologia *19*

2.4.4 Malária em crianças *20*

2.4.5 Manifestações clínicas *21*

2.4.6 População mundial infetada *22*

Capítulo 3 25

Automação 27

3.1 Grafcet 27

3.2 Constituintes da máquina de lavar 29

3.3 Parte de Comando 30

3.4 Diagrama de Ladder 31

3.5 Esquema elétrico 34

Capítulo 4 37

Trabalho preliminar e equipamento 39

4.1 Pesagem e secagem do tecido 39

4.2 Pesagem após a aplicação das nanopartículas 42

4.3 Dispositivo para aplicar as partículas 43

4.4 Produto repelente de mosquitos, características 44

4.5 Técnica de visualização 45

4.6 Análise microscópica aos tecidos 45

4.6.1 Preparação da amostra *46*

4.6.2 Microscopia Electrónica de Varrimento *47*

Capítulo 5 49

Aplicação das nanopartículas 51

5.1 Aplicação em estendal 51

5.1.1 Testes e visualizações da aplicação de corante *51*

5.1.2 Aplicação das nanopartículas *52*

5.2 Aplicação na máquina de lavar 54

5.2.1 Testes com corante *54*

5.2.2 Visualizações da aplicação de corante *55*

5.2.3 Aplicação de nanopartículas *58*

Capítulo 6 61

Análise das imagens do microscópio 63

Capítulo 7 69

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros 71

7.1 Conclusões 71

7.2 Sugestões para trabalhos futuros 72

Referências e Bibliografia 73

Anexo A - Especificações diversas 77

Anexo B – Grafcet 89

Anexo C - Diagrama de Ladder 93

Anexo D - Esquema eléctrico 97

Anexo E - Microscópio Eletrónico 100

Anexo F - Ficha de Segurança do Produto 105

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O uso de nanopartículas e nanotecnologias em têxteis é uma opção estrategicamente inovadora que permite aos materiais produzidos tornarem-se multifuncionais. O desenvolvimento atual dos mercados têxteis está ligado a um constante crescimento de novas funcionalidades para aplicações altamente específicas e cada vez mais sofisticadas. Em simultâneo, verifica-se uma restrição ao aparecimento de novos tipos de fibras sintéticas, por via de crescentes limitações de índole ambiental e também porque se vivem tempos de crise na indústria têxtil. Neste contexto, a modificação superficial das fibras tornou-se num dos mais importantes tópicos para a criação de produtos têxteis inovadores. Atualmente doenças como a malária, dengue, febre-amarela, entre outras, são responsáveis por mais de 3 milhões de mortes por ano em todo o mundo, só comparável à SIDA/AIDS. As doenças são presentes em 109 países e são transmitidas pela picada de mosquito portador de um vírus mortífero, principalmente em crianças com menos de 5 anos (who 2014).

As nanopartículas com potencial para serem usadas na aplicação de múltiplas funcionalidades nos substratos têxteis apresentam diversos obstáculos na forma de ligação direta a esses materiais, sejam eles naturais, artificiais ou sintéticos. Essa questão tem sido estudada e muito recentemente uma empresa portuguesa, a Smart Inovation Lda., que será a empresa parceira neste trabalho, desenvolveu nanopartículas de sílica amorfa capazes de transportar princípios ativos variados, e entre eles, alguns capazes de repelir mosquitos com desempenhos verdadeiramente surpreendentes. Testes realizados provaram que o produto desenvolvido é perfeitamente inócuo ao ser humano, sendo aliás essa uma das principais razões para o sucesso alcançado. A aplicação deste produto em vários tecidos requer uma investigação exaustiva quanto ao método e quanto à eficácia. O enorme desafio aqui proposto, será o de criar um processo inovador capaz de permitir aplicar ao nível doméstico nanopartículas em tecidos têxteis, para futuramente serem usados de forma mais alargada pelos povos mais afetados por esta devastadora doença.

Em suma, trata-se de um enorme estímulo para a Engenharia Mecânica, Química e Têxtil, ao serviço da saúde humana mundial.

1.2 Apresentação da Smart Inovation

A Smart Inovation, Lda., sediada em Barcelos, foi criada em 2010. Na sua base está uma equipa multidisciplinar composta designadamente por investigadores, médicos, professores universitários, gestores e engenheiros, que se dedica à identificação e ao desenvolvimento de soluções inovadoras no domínio da nanotecnologia, com grande potencial de aplicação em

diversas indústrias, nomeadamente na têxtil, saúde, imobiliário e construção, papel, agricultura, veterinária e ambiente.

Esta empresa desenvolve e comercializa vários tipos de produtos tendo como base a nanotecnologia.

O presente projeto visa potenciar uma investigação bem sucedida no estudo e desenvolvimento de criação de nanopartículas para aplicação em produtos de utilização comum, levada a cabo pela Smart Inovation.

A referida investigação tem a ver com a criação de nanopartículas de sílica amorfa, e da propensão destas para constituir elemento de transporte de princípios ativos com finalidades múltiplas de utilização.

Sendo a dimensão destas nanopartículas inferior a 50 nm, a sua combinação com o princípio ativo determinado e a capacidade induzida de ligação aos produtos finais, proporciona *per se* características únicas que podem potenciar resultados práticos de grande utilidade em várias aplicações. Desde logo, da sua adesão por capilaridade resulta uma grande resistência à remoção mecânica, o que em termos práticos significa uma permanência do efeito pretendido por largos períodos de utilização, que se traduz numa vantagem óbvia de utilização em vários domínios.

O princípio ativo repelente de mosquito transportado pelas nanopartículas é, segundo o fabricante, absolutamente inofensivo para a saúde pública uma vez que está catalogado pela tabela do EPA- Environmental Protection Agency dos U.S.A. no grau IV, ou seja, o mais inofensivo. Não é um inseticida, mas apenas um repelente. Além disso a dimensão das nanopartículas é inferior a 50 nm, sendo compostas por aglomerados com dimensões superiores a 100 nm, quando a porosidade da pele humana é normalmente inferior a 10 nm, ou seja, não são suscetíveis de absorção e portanto são absolutamente seguros na utilização.

A utilização no campo da medicina, nesta fase estudada apenas no tratamento dermatológico (frieiras, pé de atleta, dermatoses múltiplas), o estudo do aumento da resistência do betão pelo uso de nanopartículas de sílica, como é o caso em desenvolvimento com a Universidade de Coimbra, e usos mais práticos, como sejam os repelentes de mosquitos, os anti bacterianos, os anti ácaros, anti térmitas, suscetíveis de aplicação universal pela simplicidade de utilização e ausência de toxicidade da sua aplicação, são exemplos de aplicações de nanopartículas.

No caso dos têxteis, algumas utilizações finais foram já testadas, desde os dermatológicos, passando pelos repele mosquito, os anti bacterianos e os anti ácaros. O Instituto de Higiene e Medicina Tropical – IHMT, é uma autoridade no estudo de algumas destas utilizações, nomeadamente no repele mosquito, quer em produtos têxteis, quer em tintas, potenciando de uma forma eficaz o controlo e proteção contra várias doenças tropicais, tais como a Malária, o Dengue e a Febre-amarela. Podem ser dados exemplos práticos de utilização do Repele Mosquito, caso de lençóis impregnados com repele mosquito produzidos pela empresa têxtil A. Pimenta, as tintas, testadas pela Barbot, e vários outros produtos como sejam os toalhetes impregnados e os sprays, em fase de comercialização global. No caso dos têxteis, a aplicação do conceito foi executada através da produção de lençóis tratados com este repelente através da impregnação de banho em Foulard, e secagem (ramulagem) a 180º C na empresa Lameirinho.

Dos testes realizados resulta uma grande adesão do produto ao tecido, verificado pelo microscópio eletrónico da Universidade do Minho - SEMAT, um efeito de repelência significativo comprovado pelo IHMT, e ainda a resistência ao efeito de lavagem, ou seja, a permanência das nanopartículas portadoras da capacidade de repelência após mais de 100 lavagens, verificado pelo Siri Life Sciences, em Bangalore, Índia.

Sendo estes efeitos perfeitamente adquiridos, a sua implementação comercial implica alguns riscos, quer quanto ao investimento inicial significativo, à sua divulgação e distribuição complexa, ao convencimento dos utilizadores sobre a vantagem de utilização deste produto, quer no que diz respeito ao seu uso prático no dia-a-dia.

Estas considerações prévias estão na base da conceção desta tese, fornecendo um conhecimento e validade basilares, que permitem pensar numa utilização prática se para tal for encontrada uma forma de aplicação simples, eficaz e barata.

Assim, ao conceber uma aplicação de pulverização do produto sobre uma base têxtil húmida com secagem posterior, e uma medição da sua capacidade de adesão, poderemos contribuir, se formos bem sucedidos, para a utilização futura desta tecnologia numa simples máquina de lavar doméstica, ou até num simples estendal, alargando assim os horizontes da sua aplicação universal, nomeadamente às populações mais sujeitas a este tipo de problemas. Esta aplicação poderá também contribuir para o uso doméstico de outras aplicações, como sejam os anti bacterianos e os anti ácaros, com vantagens evidentes.

1.3 Comercialização e Aplicação das nanopartículas

No anexo A são apresentadas as especificações técnicas do produto. Para que a ligação das nanopartículas às fibras do tecido seja a desejada, deverá verificar-se uma relação entre o peso total do tecido e a quantidade de produto. O produto é composto por duas soluções distintas que deverão ser misturadas apenas no momento da aplicação. Para 5Kg de tecido deverão ser preparados 750ml de solução dos quais 675ml de água, 100g de produto com partículas e 25g de produto auxiliar.

Até ao presente as nanopartículas têm sido aplicadas geralmente durante o processo de fabrico ou acabamento nas indústrias têxteis mas até agora sem o alargamento pretendido nas lavandarias pois não existem máquinas exclusivamente direccionadas para este tipo de aplicação. As aplicações realizadas até hoje foram executadas em máquinas normalmente usadas na aplicação de amaciadores e aromatizantes sem qualquer tipo de estudo especialmente apropriado para este fim. A vantagem do método usado industrialmente está no enorme volume de tecido que pode ser produzido num mais curto espaço de tempo e com grande eficiência, proporcionando um menor consumo de produto. O desenvolvimento de outro método que possibilite a aplicação deste produto em casa ou na mais simples lavandaria, em qualquer tecido e que pudesse ser usado diariamente no quotidiano das pessoas, permitiria uma rápida e eficaz forma de fazer chegar esta nanotecnologia ao mercado global.

Para além do produto aqui apresentado, a empresa comercializa outros tipos de nanopartículas com finalidades distintas. Como se pode ver na figura 1.1, são inúmeras as opções disponibilizadas pela Smart Inovation, estando neste momento em investigação e certificação outros novos produtos.

Figura 1.1 Produtos Smart Inovation

A aplicação deste conjunto de produtos pode resultar em múltiplas aplicações, estando grande parte delas expostas na figura 1.2.

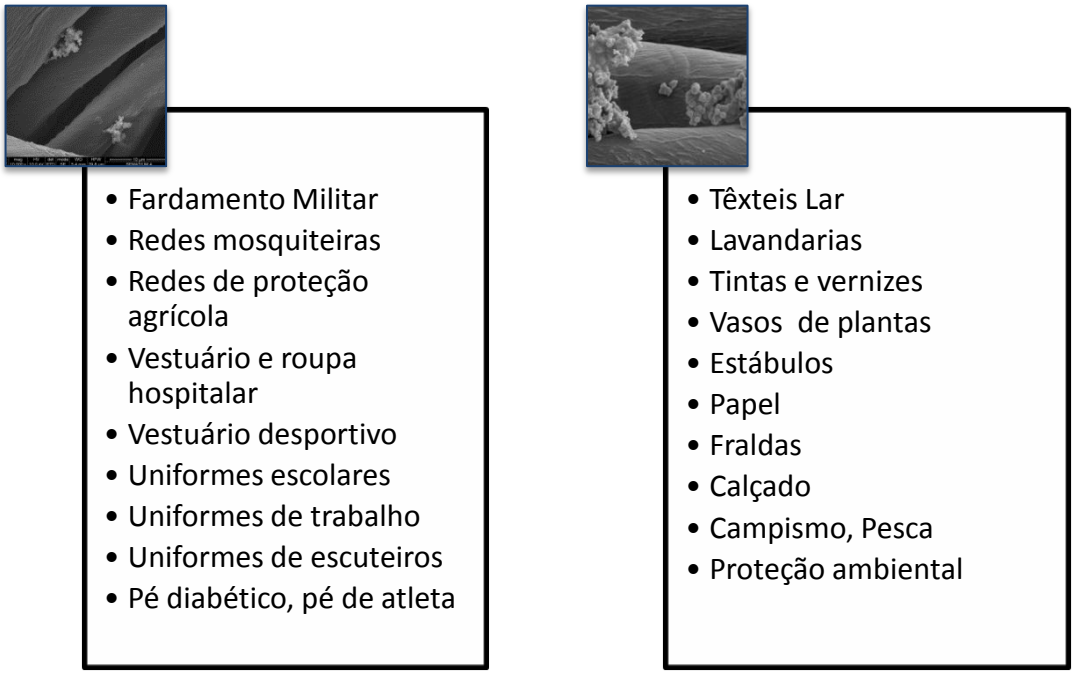


Figura 1.2 Aplicações das nanopartículas

1.4 Concretização da parceria Smart Inovation/FEUP

A Smart Inovation revelou-se interessada na possibilidade de levar a nanotecnologia até às pessoas através do estudo de metodologias que permitam a sua aplicação doméstica, o que seria muito importante para a sua qualidade de vida. Para tal disponibilizou a quantidade necessária de nanopartículas e dispersante bem como os conhecimentos técnicos relacionados com o produto e a sua aplicação.

Por sua vez a FEUP/DEMec disponibilizou os seus espaços laboratoriais e meios técnicos, realçando aqui a disponibilização de uma máquina de lavar roupa do Laboratório de Controlo e Automação da FEUP, o que permitiu estudar a viabilidade da aplicação do produto na mesma e também a possibilidade de aplicar as nanopartículas em roupa colocada num estendal, para deste modo tornar mais fácil e rápida a difusão desta tecnologia cujo interesse para a melhoria da saúde publica é notório.

1.5 Motivação do trabalho e objetivos

Pretende-se com este trabalho estudar uma solução prática para aplicar em tecidos nanopartículas contendo princípios ativos, de forma a permitir ligação eficiente daquelas. Ligado ao processo de aplicação está inevitavelmente um estudo de resistência à lavagem. Infelizmente, por manifesta falta de tempo não foi possível analisar este parâmetro da aplicação. É sabido, contudo, que, dependendo do produto e do processo de aplicação, esta resistência irá variar, tendo os estudos feitos pela empresa até ao momento chegado a valores de 100 lavagens, em algumas condições. Este número poderá ser, em muitos casos, superior ao ciclo de vida normal de uma peça de roupa que, sendo usada 2 vezes por mês e 12 meses por ano, duraria aproximadamente 4 anos. Nos outros casos em que resistisse a números inferiores aos mencionados, seria necessário aplicar novamente o produto.

O conhecimento gerado por este trabalho e as aplicações que já se verificam na indústria irão contribuir para que se possa apresentar uma nova linha de produtos funcionais para aplicação do repele mosquito direcionados para os mercados da saúde e protecção, acessíveis a um elevado número de pessoas, dado serem direcionados para utilização doméstica.

O presente trabalho tem como objetivos:

- Desenvolver um processo para a aplicação de nanopartículas numa máquina de lavar roupa.
- Estudar um método de aplicação de nanopartículas alternativo em estendal.
- Documentar e tentar avaliar o desempenho desses estudos por recurso a um microscópio eletrónico e se possível a testes práticos de repelência.
- Verificar a possibilidade de identificar essas nanopartículas no fim de todo o processo através da análise das variações de peso.

1.6 Estrutura da dissertação

A dissertação está dividida em sete capítulos.

O estado da arte é apresentado no capítulo 2, onde serão abordados também os temas mais relevantes e pertinentes que envolvem este assunto, para melhor compreensão dos capítulos seguintes.

O capítulo 3 está totalmente direcionado para a máquina de lavar cujo sistema de controlo foi desenvolvido e aperfeiçoado ao longo do trabalho. Nele serão, pois, tratados detalhadamente assuntos de Automação e Eletrotécnia.

No capítulo 4, são apresentados os trabalhos preliminares necessários para aplicação no capítulo 5, onde são descritas as técnicas aplicadas.

Os resultados obtidos através da observação microscópica serão devidamente analisados no capítulo 6. Por último, no capítulo 7 serão tiradas as devidas conclusões e serão feitas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Estado da arte e pertinência do tema

2.1 Têxteis técnicos e a sua evolução

A indústria têxtil tem largos séculos de tradição. A utilização dos têxteis começou por ter apenas o objetivo de proteger o homem contra as condições climatéricas. Os primitivos usavam as peles de animais para esse efeito. Mais tarde começaram a utilizar-se as fibras naturais conhecidas, tais como o linho e a lã, para produzir artesanalmente os fios e respetivas estruturas têxteis, obtidas por processos arcaicos de entrelaçamento dos mesmos.

Nos séculos XIV e XV, devido ao contacto dos vários povos e regiões, foi descoberta a existência de outras fibras naturais, nomeadamente a seda, o que despertou o interesse a nível estético.

A revolução industrial trouxe consigo a conceção de novas fibras, produzidas de forma artificial através da transformação química de produtos naturais ou de produtos sintéticos, as quais, por um lado vieram substituir as fibras naturais e por outro permitiram a satisfação das novas necessidades dos consumidores (Neves 1982).

A indústria têxtil está em permanente mutação, fruto da importância da moda e diferenciação que se pretende transmitir através do vestuário e de outras utilizações. No entanto, a partir dos anos 80-90, a inovação na indústria têxtil tem sido cada vez mais direcionada para a satisfação das necessidades dos consumidores, que cada vez são mais exigentes. É hoje um dado adquirido que as empresas têxteis, para serem competitivas no mercado global, têm que apostar decisivamente na inovação dos seus processos e produtos, de modo a permitir antecipar e satisfazer as necessidades dos consumidores finais. Processos de investigação e desenvolvimento permitem, cada vez com maior sucesso, a obtenção de substratos têxteis com as mais diversas características e funcionalidades (Araújo 1996).

Neste contexto, e de forma a diferenciar-se dos têxteis convencionais, é comum a classificação dos variados materiais têxteis inovadores em: têxteis técnicos, têxteis inteligentes ou “smart fabrics” e têxteis funcionais.

Os têxteis técnicos são definidos, como “materiais e produtos têxteis desenvolvidos para aplicações diferentes do vestuário comum e da decoração do lar, incluindo as carpetes, onde o componente fibroso é principalmente, mas não exclusivamente, selecionado pelo seu desempenho e propriedades em oposição às suas características estéticas e decorativas”

Quanto aos têxteis inteligentes, são estruturas fibrosas flexíveis que têm características multifuncionais, que lhes permitem sentir, atuar e controlar. Muitas vezes são também conhecidos como "smart fabrics", têxteis eletrónicos, e-têxteis ou têxteis com incorporação de tecnologias de informação e comunicação (TICs).

Por último, os têxteis funcionais são usualmente definidos como substratos, ou seja, é o material que serve de base e que para além das suas características estéticas e decorativas, se caracterizam pelo seu desempenho funcional.

No seguimento deste trabalho, vai ser dada particular importância aos substratos têxteis com capacidades repelentes de insetos ou inseticidas, em especial contra mosquitos, e que dificultem o potencial propagador de doenças e a incomodidade causada pelas reações alérgicas ou infeções secundárias.

2.2 Mosquitos

Existem mais de 3.000 espécies de mosquitos, das quais aproximadamente 100 são transmissoras de doenças humanas. Segundo o Ministério da Saúde (2006), os mosquitos transmissores da malária são insetos da ordem dos dípteros, da família Culicidae e do género Anopheles. Este género compreende cerca de 400 espécies, das quais apenas um número reduzido tem importância epidemiológica.

Os mosquitos são os insetos responsáveis pela maior parte dos tipos de doenças transmitidas aos humanos, tais como a malária, a dengue, a febre-amarela, o vírus do Nilo Ocidental, entre muitas outras (Medscape 2014).

Os mosquitos são insetos que em adultos são constituídos por três partes: a cabeça, onde se encontram todos os sensores; o tórax, onde estão fixadas as asas e as 6 pernas; e o abdómen.

O ciclo de vida dos mosquitos passa por vários estados, começando pela larva e de seguida a pupa, em meio aquático, e por último, já em estado adulto, transformam-se em insetos terrestres que se alimentam de sangue.

Apenas as fêmeas picam os animais e humanos, usando para tal uma tromba comprida para se alimentarem do sangue necessário para a produção dos ovos. São estas as principais responsáveis pelas transmissões de doenças aos humanos. Os machos alimentam-se de néctar das plantas e não possuem a referida tromba (Ciência 2014).

2.2.1 Estímulos que atraem os mosquitos

Os mosquitos possuem três tipos de sensores, responsáveis pela fácil localização e identificação das presas: sensores químicos, que detetam o dióxido de carbono e o ácido láctico (os gases mais atrativos para os mosquitos) resultantes da respiração e transpiração dos humanos e animais; sensores visuais, que possibilitam a deteção de movimento da presa em contraste com o ambiente, o que funciona como forma de orientação; sensores de calor, utilizados para encontrarem mamíferos e outros animais de sangue quente (Annals 2014).

2.2.2 Como eliminar os mosquitos localmente

Uma vez que os mosquitos se reproduzem na água estagnada, deve ser eliminada toda a água empoçada, para evitar a sua reprodução. Deve ser colocada areia nos pratos dos vasos e trocadas com frequência as águas dos animais domésticos.

Outra maneira de evitar os mosquitos é vestir roupas claras, dado que as cores fortes ou escuras chamam a sua atenção através do movimento. Deve também ser evitado o uso de perfumes com cheiros fortes, pois os seus sensores captam com facilidade estes odores corporais.

Para impedir que os mosquitos entrem em casa podem ser aplicados mosquiteiros nas portas e janelas para criar uma barreira à sua passagem.

2.2.3 Inseticidas e repelentes

Há séculos que a humanidade procura soluções para prevenir a picada de insetos, através de práticas naturais e/ou artificiais, na tentativa de evitar a doença e também as suas incómodas e dolorosas picadas.

Considerando que apenas uma picada de um inseto contaminado, pode provocar graves doenças e que tanto vacinas como tratamentos como a quimioprofilaxia ainda não estão disponíveis para todos os casos, passa a ter importância o uso individual de repelentes. Os repelentes são utilizados para afastar insectos, evitando as suas picadas. Estes podem ser físicos (mosquiteiros, telas, aparelhos eletrónicos) ou químicos (sistémicos, ambientais, tópicos).

Os primeiros métodos a serem usados para afastar os insetos eram o fumo, extratos de plantas, óleos e líquidos elaborados a partir de material orgânico, como a madeira ou carvão. Mais tarde começaram a ser descobertos outros compostos com efeitos repelentes e mais eficazes. O primeiro repelente de mosquitos que mostrou alguma eficácia ao ser utilizado, foi o óleo de citronela. No entanto, a sua grande volatilidade, responsável pela rápida perda de eficácia, fez com que se iniciassem vários estudos de repelentes sintéticos com maior durabilidade (Madehow 2014).

Os dialquil ftalatos foram dos primeiros repelentes sintéticos descobertos, em 1929. Uns anos mais tarde, em 1937, foi introduzido o *Indalone*, e o *Rutgers 612* ficou disponível em 1939. Em 1953, foi sintetizado o DEET (dietil-m-toluamida), que é um dos repelentes mais usados nos dias de hoje, para ultrapassar as limitações de eficácia dos produtos sintéticos anteriores. Vários compostos foram sintetizados depois destes, com o intuito de terem melhor eficácia e durabilidade (Peterson 2001).

Uma das formas de escapar ao ataque dos mosquitos, para prevenir as picadas responsáveis pela transmissão de várias doenças e pelo desconforto da irritação, dor e comichão provocadas, é aplicar repelentes diretamente na pele, ou então repelentes ou inseticidas nos substratos têxteis. Existem vários tipos de repelentes ou inseticidas, perante os quais os insetos podem reagir de diferentes maneiras.

Um repelente ou inseticida ideal deve ter as seguintes especificações:

- Grande eficácia e durabilidade contra a maior parte das espécies de insetos;
- Não irritantes para a pele quando aplicados topicamente e nas roupas;
- Não tóxicos;
- Sem conterem cheiro ou, no limite, com um cheiro aprazível;
- Sem qualquer tipo de degradação nos substratos têxteis;
- Eficaz após o maior número de lavagens possível;
- Quando aplicado topicamente, sem deixar um aspeto oleoso;
- Resistente ao suor, lavagem e abrasão;
- Não dissolvente de plásticos usados no dia-a-dia;
- Estável quimicamente e economicamente viável.

Os principais fatores que podem contribuir para a diminuição da eficácia de um repelente ou inseticida são a abrasão do têxtil, a lavagem em água, o contacto com o suor ou a chuva, as elevadas temperaturas, a absorção e evaporação através da pele, e ainda a exposição ao vento (Annals 2014).

Cada produto pode ser usado de forma isolada ou em combinação com outros repelentes ou inseticidas. A sua aplicação é muito variável, sendo as mais usuais: sprays, velas, loções, óleos, cremes, filtros solares e têxteis (Brown 1997).

Os repelentes podem ser aplicados na pele, no vestuário ou noutras superfícies, e pelo facto de serem voláteis, evaporam e criam uma camada de vapor perto da superfície onde foram aplicados, o que provoca o bloqueamento nos sensores químicos dos insetos, fazendo com que não os atraia. Normalmente, possuem ainda um ingrediente ativo que repele os insetos, impedindo-os de pousar ou rastejar sobre a superfície onde foram aplicados. A eficácia de repelir determinado inseto é devida ao ponto de ebulição do ingrediente. Os compostos com baixos valores de ponto de ebulição evaporam rapidamente, o que faz com que o produto seja pouco durável; pelo contrário, os compostos com alto ponto de ebulição não evaporam o suficiente para criar uma barreira de vapor do ingrediente ativo e assim não afastam os insetos. Neste contexto, o ponto de ebulição do composto deve estar entre 230º C e 260º C, à pressão atmosférica (Brown 1997).

Os repelentes de insetos podem ser divididos em naturais e sintéticos. Há muito tempo que as plantas são usadas para repelir e matar mosquitos, constituindo por isso uma boa fonte de matéria-prima para o desenvolvimento de repelentes naturais, com a vantagem de serem mais seguros para os humanos e animais domésticos, para além de serem mais ecológicos e biodegradáveis quando comparados com os produtos sintéticos. (Kweka 2008)

De forma a obter repelentes com maior eficácia e com maior durabilidade do que os repelentes naturais, começaram a ser estudados repelentes sintéticos. Os inseticidas são produtos mais tóxicos do que os repelentes, uma vez que têm a capacidade de matar os insetos, sendo para isso necessário o contacto com a superfície tratada com o produto.

2.3 Métodos de aplicação de aditivos repele mosquito em substratos têxteis

Existem vários métodos para funcionalizar quimicamente os substratos têxteis, mas os mais usuais são: esgotamento, revestimento ou coating, pulverização ou spray e impregnação.

2.3.1 Esgotamento

O processo é efetuado de forma descontínua, por imersão do material têxtil num banho, garantindo a sua permanência em movimento, durante o tempo e temperatura necessários para se efetuar o denominado "esgotamento" do banho.

Nestes processos o movimento do aditivo funcional em direção ao interior da fibra é provocado pela chamada substantividade do aditivo funcional. As forças que possibilitam a ligação das moléculas do aditivo ao substrato têxtil são complexas, no entanto podemos dizer que este processo consiste em três etapas:

1. Migração do aditivo funcional da solução para a interface acompanhada por adsorção na superfície da fibra.

2. Difusão do aditivo da superfície para o interior da fibra.

3. Fixação - Ligação das moléculas de aditivo por ligações covalentes, pontes de hidrogénio ou outras forças de natureza física (Rouette 2001).

2.3.2 Revestimento/Coating

Nos têxteis, o termo revestimento/coating designa a operação que consiste em recobrir uma superfície fibrosa com um filme ou com uma camada de matéria polimérica para lhe dar um aspeto e características que não tinha no estado cru. A forma como são aplicados os produtos químicos nos substratos têxteis pode ser variável e está dependente do tipo de fibra, efeito pretendido e tecnologia disponível. Assim, as técnicas mais utilizadas consistem na:

- Deposição de uma substância solúvel sobre o substrato têxtil;

- Deposição ou formação de um polímero à superfície da fibra;

A função do revestimento depende da formulação e densidade da pasta, nomeadamente: flexibilidade, rigidez, solidez, impermeabilidade, extensibilidade, elasticidade, transparência, brilho e toque (Rouette 2001).

2.3.3 Pulverização/Spray

Técnica baseada na disposição do polímero em pó sobre a superfície fibrosa. O pó fino comporta-se de forma semelhante às pastas de revestimento/coating, no entanto este processo está limitado a uma aplicação vertical. Esta técnica de aplicação foi desenvolvida recentemente, promovida pelo menor custo e ainda pelo aspeto ambiental mais favorável, uma vez que a fixação do pó (aditivo funcional) apenas necessita de um tratamento térmico

após a deposição. Os efeitos promovidos são semelhantes aos do revestimento/coating (Rouette 2001).

2.3.4 Impregnação

É o método usado neste trabalho para aplicar o aditivo repele mosquito, embora com duas diferenças a referir oportunamente. O processamento do material têxtil por impregnação é efetuado de uma forma contínua, e consiste na imersão do têxtil num balseiro, onde se encontra um banho concentrado do aditivo funcional e respetivos produtos auxiliares, e posteriormente passagem nos rolos espremedores. Ao equipamento constituído pelo balseiro e rolos espremedores atribui-se a designação de foulard. O processo de ligação eficaz do aditivo funcional à fibra têxtil é finalizado na mesma máquina ou em máquinas/unidades distintas, como se pode ver na figura 2.1.

Neste processo, o fenómeno da substantividade é indesejável, pois não se pretende que exista esgotamento do banho no balseiro do foulard de impregnação mas sim uma repartição o mais uniforme possível do produto, à largura e ao comprimento do substrato têxtil.

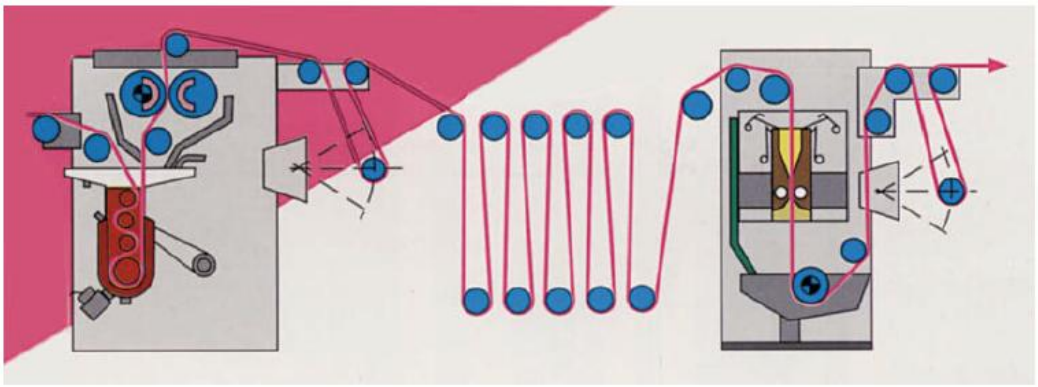


Figura 2.1 Foulard de impregnaçã (Rouette 2001)

As etapas são neste caso as seguintes:

- Adsorção do aditivo funcional da solução para a fibra, impregnando as fibras com o banho. A pressão que os rolos exercem sobre o têxtil bem como a velocidade de avanço são determinantes para a taxa de expressão;
- Difusão e fixação do aditivo funcional no interior da fibra, resultantes de tratamentos adequados, tais como secagem, termo fixação, etc.

As principais diferenças relativamente ao método aplicado neste trabalho prendem-se sobretudo com dois pontos: o primeiro refere-se à pulverização realizada pelo pulverizador em vez da imersão do têxtil num balseiro. Refira-se que o produto usado na aplicação do balseiro difere quimicamente do produto usado neste trabalho, sendo usado um dispersante na pulverização para garantir uniformidade na aplicação ao longo de todo o tecido. O segundo prende-se com a centrifugação e secagem em vez da passagem de tecido pelos rolos espremedores.

2.4 Doenças potencialmente transmitidas por mosquitos

2.4.1 Malária ou Paludismo

Segundo a Dr.ª Maria Mota, Investigadora do Programa Harvard Medical School Portugal, (Hmsportugal 2011) "a malária, ou paludismo, é causada pelo parasita *Plasmodium* e transmitida por mosquitos *Anopheles*. É uma das doenças infeciosas humanas mais prevalentes e severas no mundo, afetando quase 300 milhões de pessoas por ano e matando uma criança a cada 40 segundos. Para além da mortalidade, a malária condiciona extraordinariamente a qualidade de vida e o progresso económico e social das populações afetadas. As manifestações clínicas da malária estão relacionadas com a infeção dos glóbulos vermelhos do sangue pelo parasita e surgem após um período de incubação que pode ir de sete dias a vários meses durante o qual o parasita se desenvolve e multiplica no fígado. O rebentamento em massa dos eritrócitos origina uma resposta inflamatória que se reflete nas típicas febres e, em alguns casos leva, à disfunção de múltiplos órgãos e à morte. Dada a crescente resistência desenvolvida pelo *Plasmodium* a fármacos que outrora se revelavam eficazes, é urgente o desenvolvimento de novas estratégias de combate à malária" (Hmsportugal 2011).

Existem 156 espécies do Género Plasmodium que transmitem a doença a vertebrados, mas apenas 4 são causadoras de malária no homem: P.falciparum, P. ovale, P. vivax e P. malariae, sendo P. falciparum o tipo mais mortífero da infeção, e que causa as formas mais severas da doença. A espécie mais patogénica, o P. falciparum, é predominante na África sub- Sahariana e em algumas áreas do Sudeste Asiático e Oceânia. A segunda espécie mais comum, o P. vivax, raramente fatal, é frequente na Ásia, em zonas da América e no Norte de África. Os sintomas da malária incluem febre, dor de cabeça e vómitos Se não for tratada, a malária pode rapidamente tornar-se fatal, interrompendo o fornecimento de sangue para os órgãos vitais. Em muitas partes do mundo, os parasitas desenvolveram resistência a um grande número de medicamentos contra a malária.

As principais intervenções de controlo da malária incluem: tratamento rápido e eficaz com terapias combinadas à base de artemisinina, uso de mosquiteiros tratados com inseticida por pessoas em situação de risco, e pulverização residual interna com inseticida para controlar os mosquitos vetores. O Relatório Mundial do Paludismo 2012 resume a informação recebida de 104 países com paludismo endémico e de outras fontes, e também atualiza as análises apresentadas no Relatório de 2011. Salienta também os progressos conseguidos face aos objetivos definidos para 2015 para o paludismo e descreve os desafios atuais, para o controlo e a eliminação do paludismo a nível mundial. A década passada foi testemunha de uma formidável expansão no financiamento e implementação de programas de controlo do paludismo. O financiamento internacional cresceu vigorosamente, de menos de 100 milhões de dólares americanos em 2000 para 1710 milhões em 2010, estimando-se ter sido de 1660 milhões em 2011 e de 1840 milhões de dólares em 2012. As análises indicam que o crescimento do financiamento foi direcionado para custear a Região Africana, os países com mais baixo rendimento nacional bruto per capita e os países com uma taxa de mortalidade por paludismo mais elevada (Who 2012).

Nenhum medicamento anti malárico garante proteção a 100%, e todos devem ser combinados com o uso de medidas de proteção individual, como sejam: utilização de repelente de insetos, mangas longas e calças compridas, dormida num ambiente livre de mosquitos, ou utilização de um mosquiteiro tratado com inseticida. Na figura 2.2 podemos ver a população em risco de contrair malária (Whomap).

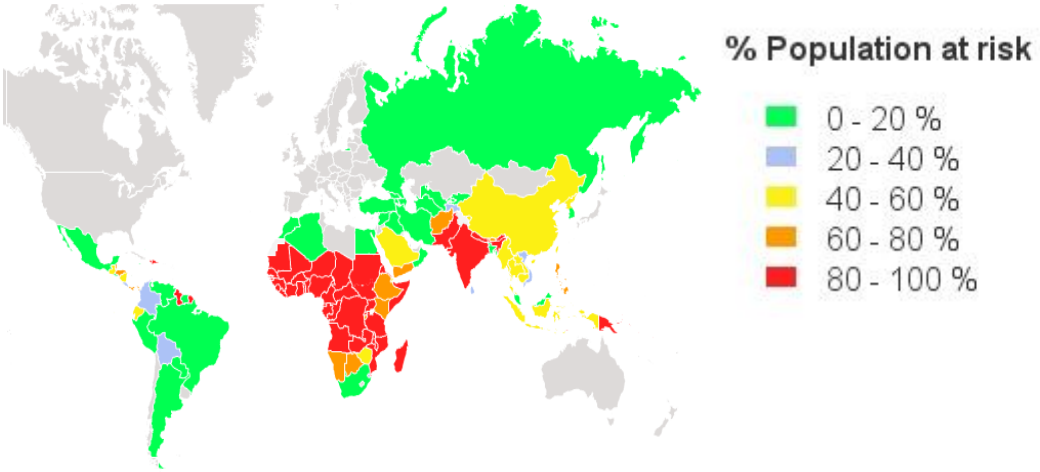


Figura 2.2 População em risco de contrair malária (Whomap).

As zonas de maior risco localizam-se principalmente no continente Africano e Asiático.

Doenças transmissíveis por insetos afetam milhões de pessoas em todo o mundo, causando a morte de 700 milhões de habitantes por ano, especialmente em países tropicais e subtropicais, incidindo sobretudo nas pessoas de mais fracos recursos económicos (who 2009).

A malária, também conhecida como paludismo, febre palustre, impaludismo, maleita ou sezão é uma doença parasitária causada por protozoários do género Plasmodium, transmitida por mosquitos fêmea do género Anopheles.

Considerada pelo CMDT (Centre for Malária & Tropical Diseases), como uma pandemia devido à sua distribuição mundial e ao aumento do número de casos em todo o globo, esta é a doença infeciosa grave ou fatal que mais afeta a Humanidade.

A infeção é transmitida indiretamente entre seres humanos, através da picada de mosquitos do género Anopheles, mas pode ainda ser transmitida através da placenta, transfusão de sangue, partilhas de agulhas ou seringas infetadas com plasmódios.

A malária continua a ser a doença infeciosa humana mais devastadora e ameaçadora para a saúde pública e para o desenvolvimento económico das regiões tropicais e subtropicais do mundo, tendo vindo a ser apontada, como uma das principais causas de morte no mundo, estimando-se que provoque anualmente entre 300 a 500 milhões de casos clínicos (who 2009).

2.4.2 O portador - aspetos bio-ecológicos

O comportamento do portador é influenciado por fatores externos como temperatura, luz, calor e secreções de atração como o CO_2, humidade, ácido láctico e outros produtos de

decomposição de ácidos gordos (Sucess 2014). Os machos alimentam-se de sucos vegetais enquanto as fêmeas se alimentam principalmente de sangue. Algumas espécies preferem sangue humano (espécies antropofílicas), outras preferem sangue de animais (espécies zoofílicas) enquanto outras são ecléticas, alimentando-se quer de um tipo quer do outro (antropozoofílicas). Considera-se que em condições climáticas favoráveis, uma fêmea tem uma duração média de vida de 4–6 semanas, enquanto a longevidade do macho é de apenas 2-3 semanas.

Nos seus criadouros predominam águas limpas de baixa correnteza e sombreadas, ou então águas salobras.

As fêmeas do anofelino põem os seus ovos nesses criadouros e desses ovos saem as larvas que se transformam em pupas, que por sua vez, se transformam em adultos já dotados de asas. Portanto, o anofelino tem uma fase de vida aquática (ovos, larvas e pupas), e uma fase aérea.

2.4.3 Transmissão e Epidemiologia

A transmissão da malária assenta na existência de uma fonte de infeção constituída de anofelinos infetados e de hospedeiros suscetíveis ao meio ambiente dos transmissores. A malária é transmitida à pessoa sadia através da picada da fêmea infetada, mas existem outros mecanismos raros de transmissão apesar de pouco frequentes: transmitida acidentalmente através de transfusão sanguínea, compartilhamento de seringas contaminadas, acidentes em laboratório e por ocasião de parto (Ministério da Saúde 2006).

A malária sempre foi desde a antiguidade, um dos principais flagelos da humanidade. Atualmente, de acordo com a OMS, pelo menos 300 milhões de pessoas contraem malária por ano em todo o mundo, causando cerca de 2,5 milhões de mortes, na grande maioria crianças. Assim é considerada um problema de saúde pública, como já referido anteriormente, em mais de 90 países, embora com prevalência diferente. Os países mais afetados são a Índia, Brasil (cerca de 300 mil casos/ano), Afeganistão e países asiáticos, incluindo a China. Sensivelmente 2,4 mil milhões de pessoas (40% da população mundial) convivem com o risco de contágio. Por ano, sobretudo na África, cerca de um milhão de pessoas morrem em consequência da doença.

Em Portugal a malária é uma doença de declaração obrigatória. Até finais da primeira metade do século XX registaram-se elevadas taxas de incidência da doença, tendo apenas sido considerada erradicada pela Organização Mundial de Saúde, em 1973, após extensas campanhas de controlo da doença. Até aos anos 60 houve malária endémica, nomeadamente na região do Douro. No ano 2000 foram notificados cerca de 80 casos de malária, todos importados. O número de casos notificados anualmente entre 1993 e 2000 pela OMS, foram respetivamente 49, 67,81,85, 74, 80, 83, 80. Neste momento, tanto Portugal como a restante Europa estão em risco de vir a ter novos casos de malária (Ministério da Saúde 2007). A figura 2.3 retrata a situação verificada em 2006.

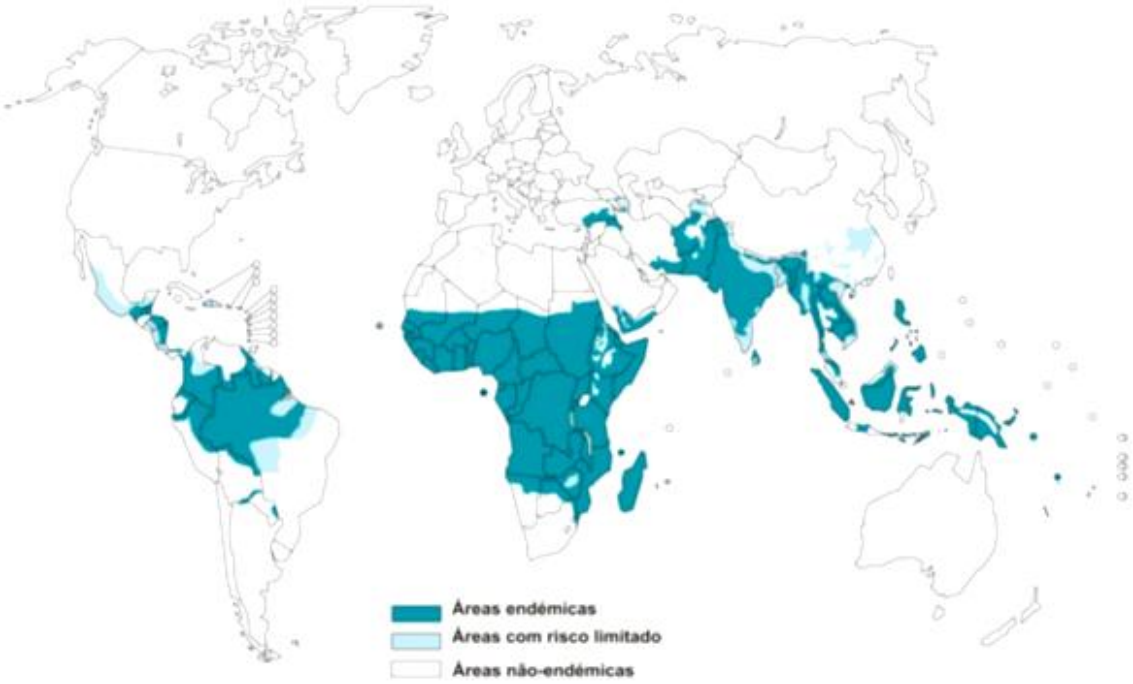


Figura 2.3 Distribuição de malária endémica (Who 2006)

2.4.4 Malária em crianças

O grande enfoque deste trabalho são precisamente as crianças, pois são estas que detêm um contágio terrivelmente perturbante. Segundo o Roll Back Malaria (RBM), ao nível global ocorrem pelo menos de 300 a 500 milhões de infeções palúdicas severas, levando a uma estimativa de 1 milhão de mortes, sendo mais de 75% das vítimas crianças africanas menores de 5 anos infetadas pelo Plasmodium Falciparum, e mulheres grávidas (Rollback 2014). Na verdade a malária é uma das principais causas de morte em crianças, representando 1 morte em 10 a nível mundial e quase uma morte em 5 na África Sub-Subsariana (Unicef 2007). Os sintomas da malária em crianças são frequentemente menos evidentes. Segundo a OMS (2008), os sintomas mais precisos manifestam-se em, tosse ou diarreia, devido à microcirculação bloqueada nos pulmões e nos intestinos. A anemia, o peso baixo à nascença, a epilepsia e os problemas neurológicos, são consequências frequentes do paludismo que comprometem a saúde e o desenvolvimento de milhões de crianças nos países tropicais. Nas áreas onde a malária é endémica, a doença pode contribuir para:

- Até 15 % de anemia maternal,
- 8-14% de baixo peso à nascença,
- 30 % de baixo peso à nascença “evitável”,
- 3-8% de mortalidade infantil.

Mais de 40% das crianças do mundo vivem em países onde o paludismo é endémico. O alastramento rápido da resistência a medicamentos anti-palúdicos, agravado por uma pobreza muito espalhada, infra-estruturas médicas fracas e, em certos países, distúrbios civis,

explicam a razão da mortalidade causada por paludismo continuar a aumentar (Rollback 2014).

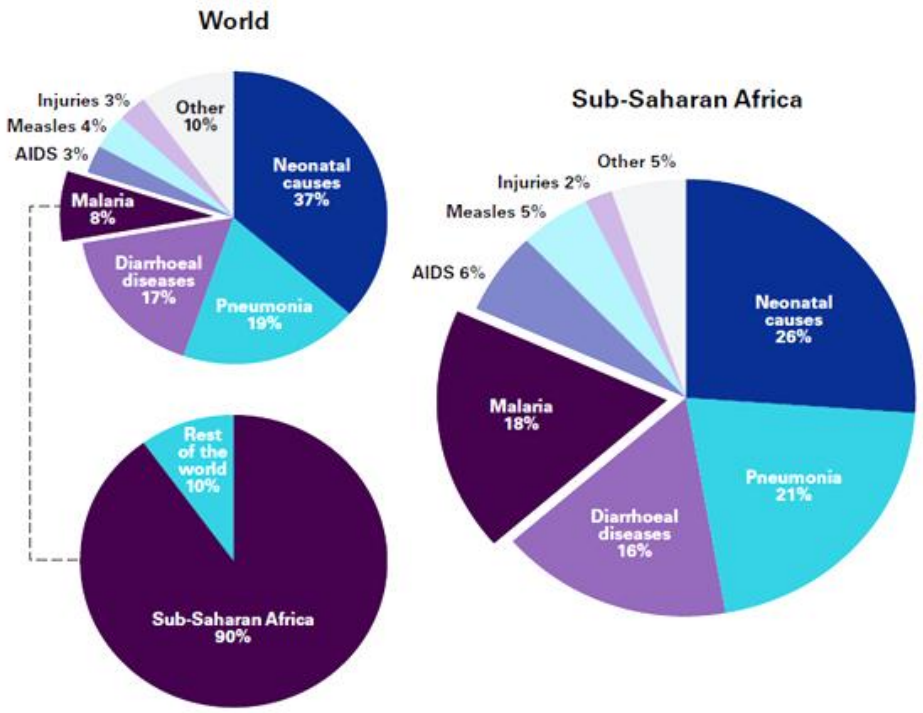


Figura 2.4 Gráfico de incidência de malária em crianças (Unicef 2007)

Sensivelmente 50 milhões de mulheres grávidas são expostas à malária anualmente (Unicef 2007). O paludismo durante a gravidez resulta em peso baixo à nascença e partos prematuros, 2 problemas associados a um risco importante de morte neonatal e atraso do desenvolvimento cognitivo (Rollback 2014).

Ainda segundo o RBM, cerca de 7% das crianças que sobrevivem ao paludismo cerebral (uma forma grave da doença, caracterizada por coma e convulsões) ficam com problemas neurológicos permanentes. Entre estes, fraqueza, cegueira, problemas de elocução e epilepsia. As crianças são vulneráveis ao paludismo desde os 4 meses de idade, e em zonas muito endémicas, durante a estação de mais forte transmissão. Os parasitas do paludismo estão presentes no sangue de cerca de 70% de crianças de 1 ano de idade (Rollback 2014).

2.4.5 Manifestações clínicas

Uma das primeiras atividades na conceção e planeamento de serviços de saúde para a malária é identificar o perfil clínico dos pacientes com malária. O quadro clínico varia muito de uma região do mundo para outra (Who 2009). Segundo o Manual de Diagnóstico Laboratorial da Malária, a malária é uma doença que apresenta um conjunto de sintomas característicos, que permitem o seu diagnóstico. Estes sintomas envolvem a clássica febre tríade, calafrios e dores de cabeça. Sintomas gerais, como mal-estar, dor muscular, sudorese, náusea e tontura, podem preceder ou acompanhar a tríade sintomática. Nos casos complicados, podem ainda ocorrer dor abdominal forte, sonolência e redução da consciência – podendo levar ao coma nos casos de malária cerebral (Ministério da Saúde 2009). Um doente

com malária apresenta "ataques", que começam com uma fase de frio intenso, em que o paciente não consegue parar de tremer. Aproximadamente uma hora depois, a temperatura corporal começa a subir atingindo-se os 40-41ºC, mantendo-se durante um período de 1 a 2 horas. Suores intensos dão por terminado o ataque, 5-8 horas depois de este ter começado (Ministério da Saúde 2004).

2.4.6 População mundial infetada

Segundo o último relatório das Nações Unidas: "A Projeção da População Mundial: Revisão de 2012", a população das regiões desenvolvidas permanecerá na sua maioria sem mudança alguma, por volta dos 1,3 mil milhões de agora até 2050. Ao contrário, pelo menos 49 países desenvolvidos estão projetados para duplicar o número de 900 milhões de pessoas em 2013 para 1,8 mil milhões em 2050. A atual população mundial de 7,2 mil milhões está projetada para crescer cerca de 1 milhão nos próximos 12 anos e alcançar cerca de 9,6 mil milhões em 2050, de acordo com um relatório lançado pelas Nações Unidas, que aponta que o crescimento será maior nos países em desenvolvimento, mais de metade na África (Unric 2014).

Segundo as estimativas das Nações Unidas realizadas em Junho de 2013 mais de 70% da população Mundial está localizada no continente Asiático e Africano. Segundo estes dados, a população Africana era em 2010 de 1.031.084 e a Asiática de 4.165.440 sendo que destas, 1.359.821 são referentes à China e 1.205.625 são referentes à India (Esa 2014).

Na tabela 2.1 pode verificar-se que a maioria dos países afetados se encontra no continente Africano.

Tabela 2.1 Países Mundialmente afetados (Who 2014)

WHO Region	Country/area		
Africa	Algeria	Eritrea	Niger
	Angola	Ethiopia	Nigeria
	Benin	Gabon	Rwanda
	Botswana	Gambia	Sao Tome and Principe
	Burkina Faso	Ghana	Senegal
	Burundi	Guinea	Sierra Leone
	Cameroon	Guinea-Bissau	South Africa
	Cape Verde	Kenya	Swaziland
	Central African Republic	Liberia	Togo
	Chad	Madagascar	Uganda
	Namibia	Malawi	United Republic of Tanzania
	Congo	Mali	Mainland
	Côte d'Ivoire	Mauritania	Zanzibar
	Democratic Republic of the Congo	Mayotte	Zimbabwe
	Equatorial Guinea	Mozambique	Zambia
Eastern Mediterranean	Afghanistan	Region of the Americas	Argentina
	Djibouti		Belize
	Iran (Islamic Republic of)		Bolivia
	Pakistan		Brazil
	Saudi Arabia		Colombia
	Somalia		Costa Rica
	South Sudan		Dominican Republic
	Sudan		Ecuador
	Yemen		El Salvador
			French Guiana
			Guatemala
			Guyana
			Haiti
European	Azerbaijan		Honduras
	Kyrgyzstan		Mexico
	Tajikistan		Nicaragua
	Turkey		Panama
	Uzbekistan		Paraguay
			Peru
			Suriname
			Venezuela
Western Pacific	Cambodia	South-East Asia	Bangladesh
	China		Bhutan
	Lao People's Democratic Rep.		Republic of Korea
	Malaysia		India
	Papua New Guinea		Indonesia
	Philippines		Myanmar
	Republic of Korea		Nepal
	Solomon Islands		Sri Lanka
	Vanuatu		Thailand
	Viet Nam		Timor-Leste

Bill Gates lançou a semana do mosquito nas "Notas de Gates", em Abril de 2014, onde apresenta os mosquitos como sendo o animal mais mortífero do mundo, deixando para trás animais como as serpentes, os crocodilos e os tubarões, ver figura 2.5. Segundo a referida figura quando se trata de matar seres humanos, em segundo lugar surgem os próprios seres humanos com 475 mil mortes, mas muito distantes das 725 mil mortes provocadas por mosquitos em cada ano. Os mosquitos carregam doenças devastadoras, sendo a malária a pior de sempre, matando mais de 600 mil pessoas em cada ano e sendo responsável por 200 milhões de casos de incapacitação de pessoas no seu dia-a-dia. Os mosquitos ameaçam metade da população mundial e provocam perdas de milhões de dólares devido à diminuição da produtividade anual (Gatesnotes 2014).

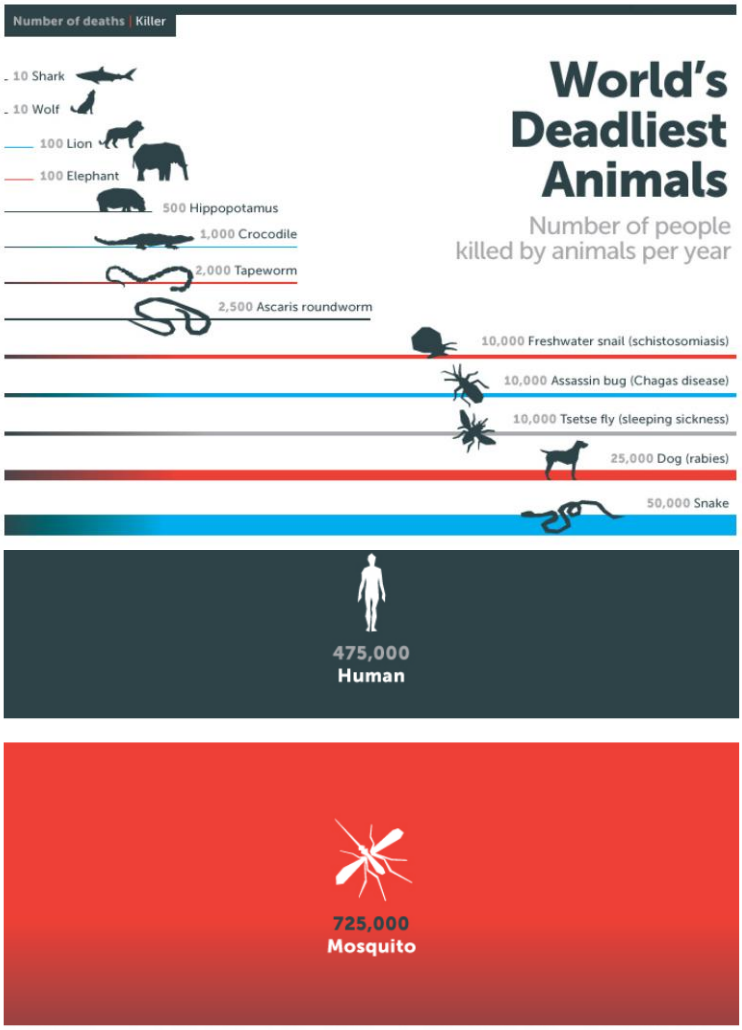


Figura 2.5 Mosquito é o animal mais mortífero do Mundo (Gatesnotes 2014)

Capítulo 3

Automação

3.1 Grafcet

Inicialmente estava prevista a formalização de um protocolo com uma empresa multinacional, que fundamentalmente visava o desenvolvimento de um sistema a integrar numa máquina de lavar roupa da própria empresa. Nesse trabalho participariam a FEUP/DEMec, a Smart Inovation e essa empresa. Depois de quase tudo estar acertado apareceram alguns entraves de última hora que impossibilitaram essa parceria.

Assim sendo, partiu-se para um processo mais económico mas que fosse de encontro às expectativas criadas e muito realista quanto aos meios possíveis, que acabaria por se tornar um desafio interessante, pois aplicar-se-ia o produto no tecido recorrendo a uma máquina de lavar roupa construída em finais dos anos 70. O objetivo passou a ser a transformação dessa máquina, reprogramando-a recorrendo a um autómato de modo a poder facilitar a realização dos testes necessários para provar a eficácia e eficiência deste método.

Inicialmente conseguiu-se no Departamento de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores da FEUP um PLC (*Programmable Logic Controller*) modelo CS1G da OMRON, mas que não estava nas melhores condições, tendo sido trocado mais tarde pelo modelo C200 HE igualmente da OMRON, posteriormente instalado na máquina de lavar roupa.

A máquina de lavar roupa usada nesta tese e apresentada da figura 3.1 foi adaptada para permitir a aplicação do produto anteriormente apresentado.

Figura 3.1 Máquina de lavar roupa

Começou-se por analisar o tipo de funcionamento pretendido. Basicamente, a máquina teria de executar 4 etapas distintas, sendo a primeira uma lavagem efetuada com rotação a baixa velocidade, depois uma centrifugação, com rotação a uma velocidade de 400 rpm, seguidamente a aplicação do produto em simultâneo com a centrifugação e alternando eventualmente com um ciclo a baixa velocidade de rotação. O processo de secagem foi pensado para a máquina inicialmente prevista fornecer pela empresa, máquina esta de lavar e secar, que nos iria acompanhar, mas devido às nossas limitações foi decidido secar a roupa da forma mais tradicional, ou seja, num estendal.

A utilização de autómatos em sistemas de controlo pode, em muitas situações, ser apresentada segundo um diagrama gráfico sequencial, denominado Grafcet (Graphe Fonctionnel de Commande Étape - Transition), que é uma ferramenta poderosa para a modelização de sistemas automatizados, especialmente utilizado em sistemas sequenciais.

O software utilizado para realizar a simulação descrita nesta dissertação foi o Automation Studio™ desenvolvido pela marca *Famic Technologies Inc*. Este software permite aperfeiçoar com todo o rigor, rapidez e de forma extremamente organizada a construção do Grafcet pretendido. Como se pode ver na figura 3.2 é apresentado o software usado na construção do Grafcet.

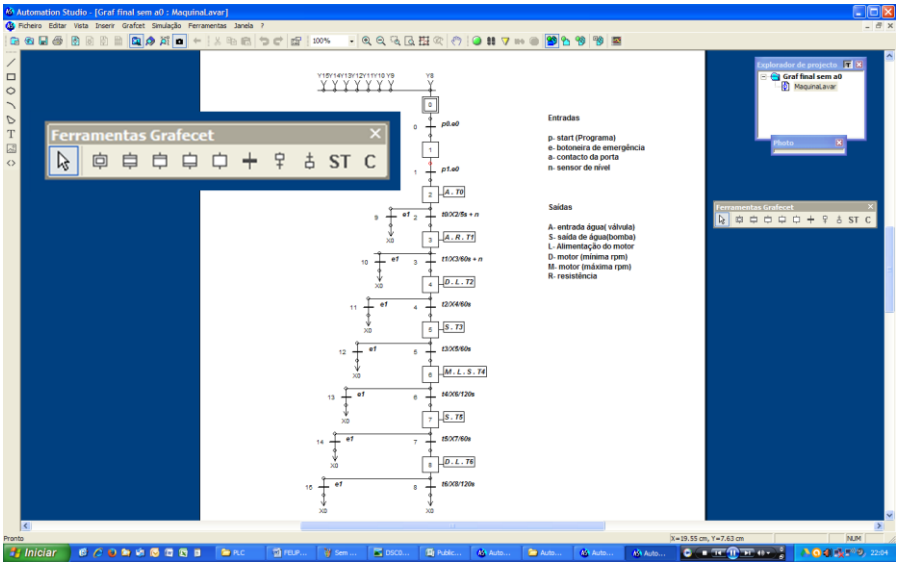


Figura 3.2 Software do Automation Studio.

O Grafcet idealizado para este projeto encontra-se no anexo B. Atualmente, podem ser encontradas diversas ferramentas computacionais deste género, mas este software contém uma ampla biblioteca, que reproduzem com grande fiabilidade as características dos componentes reais. Para além disso permite a manipulação das características físicas e dinâmicas dos diversos componentes.

3.2 Constituintes da máquina de lavar

Para facilitar a compreensão do circuito interno da máquina de lavar são apresentados na tabela 3.1 os principais componentes.

Tabela 3.1 Lista de componentes

Designação	Símbolo	Quantidade	Observações
Pressostato		1	Quando a pressão atinge um valor pré definido altera o estado de um contacto elétrico.
Motor		1	Monofásico 2350 W
Condensador		2	14 µF / 2x0,02 µF
Eletroválvula		1	Dispositivo que abre e fecha através de sinal elétrico
Bomba de esgoto		1	Bombeia a água para o esgoto.
Contacto		1	Normalmente fechado. Assim que a porta abre o circuito é interrompido.
Resistência		1	2000 W
STOP		1	Contacto Normalmente Aberto que alimenta o circuito DC e contacto Normalmente Fechado que alimenta o circuito AC.
START		1	Normalmente aberto
Retificador		1	Converte uma tensão AC em DC
Relé		11	Quando energizado altera o estado dos contactos associados
Fusível		1	2 A
PLC		1	200 HE OMRON

3.3 Parte de Comando

A especificação do comando do circuito é desenvolvida utilizando o formalismo SFC (IEC 2013).

O Grafcet permite descrever os comportamentos esperados para o comando de um sistema automatizado. Uma representação baseada em Grafcet permite detetar incoerências, evitar bloqueios ou conflitos no funcionamento do automatismo desenvolvido (Oliveira 1991).

A construção de um Grafcet deve respeitar as seguintes regras (Machado 2001):

Regra 1: Situação inicial - corresponde às etapas ativas no início de operação;

Regra 2: Validação de uma transição – uma transição só pode ser transposta se estiver validada e se a recetividade que lhe está associada for verdadeira;

Regra 3: Evolução das etapas ativas – A transposição de uma transição implica a desativação de todas as etapas precedentes e a ativação de todas as etapas subsequentes;

Regra 4: Evoluções simultâneas – todas as transições ativas são transpostas simultaneamente;

Regra 5: Ativação e desativação simultânea - se uma etapa for ativada e desativada ao mesmo tempo, permanece ativa.

3.4 Diagrama de Ladder

O passo seguinte foi passar toda essa informação para um diagrama de Ladder, que é um diagrama que usa uma linguagem própria para programação do PLC. O utilizador apenas necessita de desenvolver o diagrama que corresponde ao programa que pretende implementar e seguidamente introduzi-lo diretamente no PLC. O nome Ladder, escada em Inglês, provém da disposição dos contactos e bobinas, lembrando assim o formato de uma escada.

Para a elaboração deste tipo de diagrama recorreu-se ao CX One, que é uma poderosa ferramenta criada pela OMRON. Dentro do CX-One podemos encontrar vários programas que nos possibilitam ter uma infinidade de opções. Na figura 3.3 apresenta-se o conjunto de ferramentas disponíveis dentro do pacote CX-One.

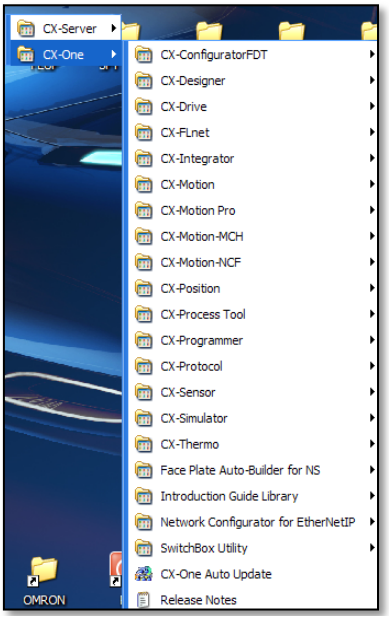


Figura 3.3 CX-One

O software CX-One permite aos utilizadores criar, configurar e programar um conjunto de dispositivos, como, por exemplo, PLCs, HMIs, bem como redes e sistemas de controlo de movimento, utilizando apenas um pacote de software. Deste modo, a complexidade da configuração é significativamente reduzida, permitindo a programação ou configuração de sistemas de automatização com uma formação mínima. O programa usado para realizar o diagrama de Ladder é o CX-Programmer, o software de programação para todas as séries PLC da Omron, que está totalmente integrado no pacote de software CX-One. Caixas de diálogo de definição de parâmetros reduzem o tempo de configuração e com os blocos de funções standard em texto estruturado em conformidade com CEI 61131-3 ou numa linguagem em Ladder convencional, o CX-Programmer torna o desenvolvimento de programas PLC numa tarefa simples. Permite ainda testar todo o programa virtualmente, não danificando o material e passar diretamente para o PLC todo o programa (figura 3.4).

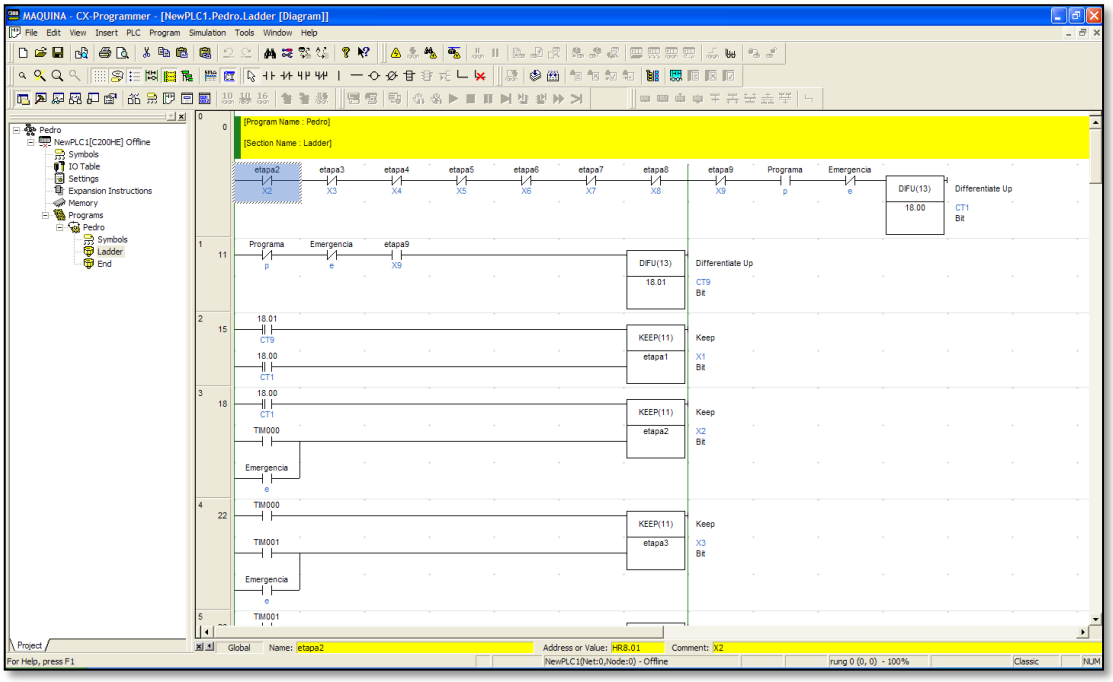


Figura 3.4-CX-Programmer

Antigamente era necessário passar todo o programa através de uma consola, o que, como facilmente se percebe, era extremamente moroso e facilmente falível.

Neste pacote foi possível, usando o CX-Designer e o CX-Simulator, desenhar uma máquina virtual e efetuar simulações. A figura 3.5 mostra uma etapa na construção dessa máquina virtual. Mais tarde foi possível, do mesmo modo, a realização de várias simulações virtuais.

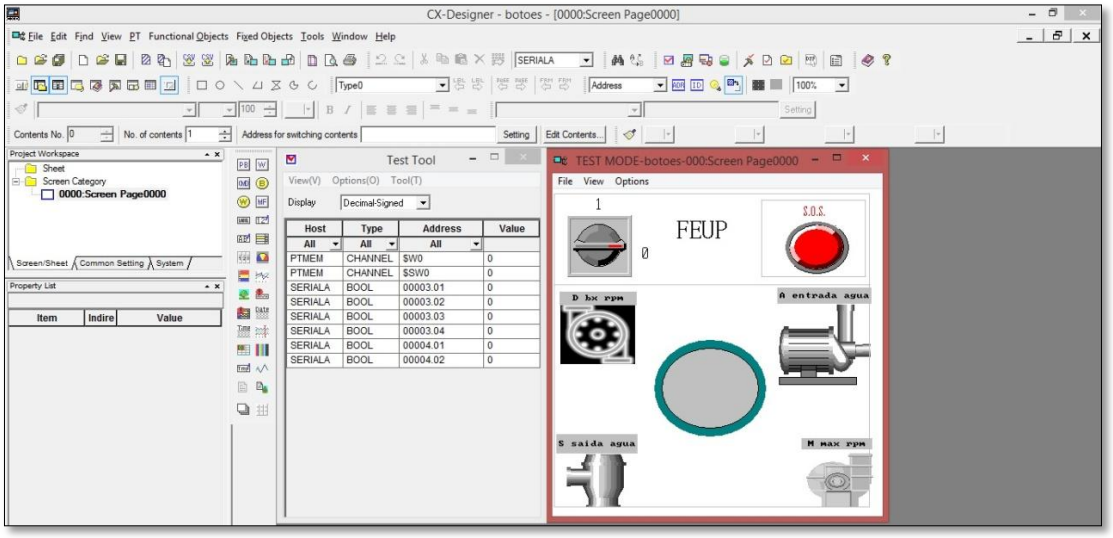


Figura 3.5 CX-Designer e CX-Simulator

A ligação do PLC (Programmable Logic Controller) ao PC (Personal Computer) foi feita através de um conversor com uma porta tipo RS 232 e outra tipo USB (Universal Serial Bus) como se pode ver na figura 3.6.

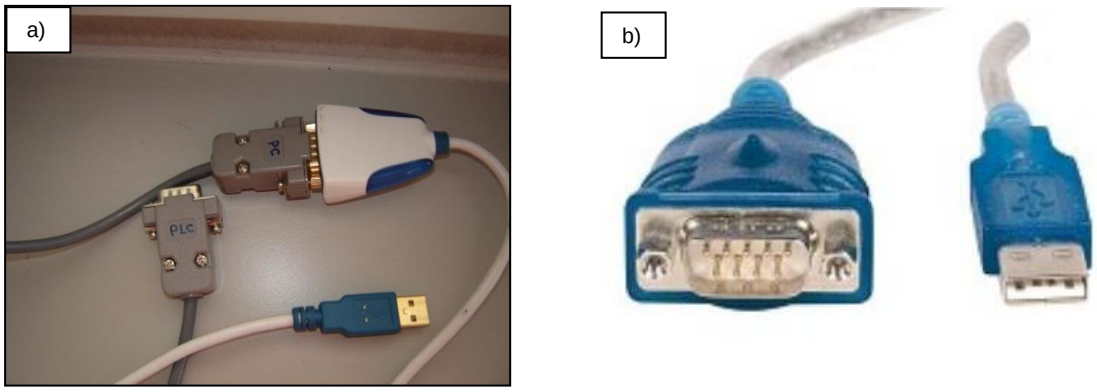


Figura 3.6 a) Cabos; b) Conversor RS 232 – USB (Universal Serial Bus)

O diagrama de Ladder encontra-se no Anexo C.

Por simulação, através deste software (figura 3.7 a)), é possível verificar a atuação das saídas (figura 3.7 b)).

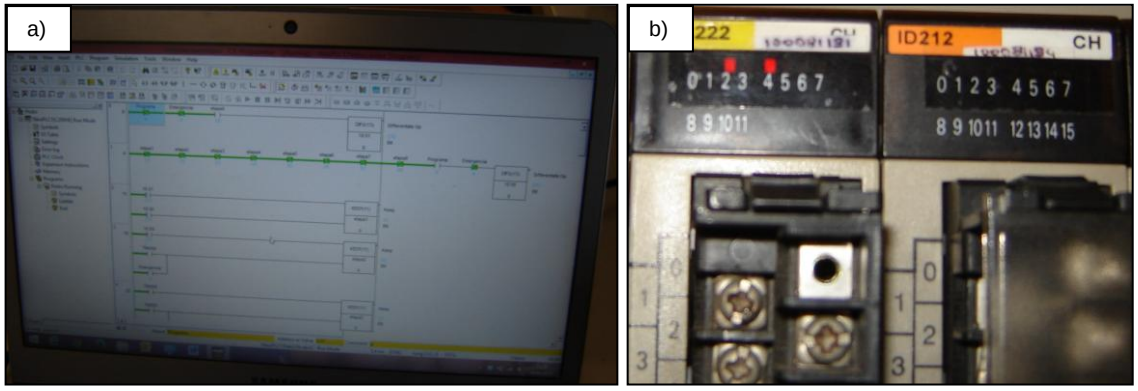


Figura 3.7 a) Simulação em PC; b) Atuação das saídas 2 e 4

Uma das grandes vantagens do CX Programmer contido no software Cx One da OMRON, é permitir a simulação direta do programa, ou seja, todos os componentes estão protegidos por se tratar apenas de uma simulação virtual de todo o diagrama, sendo possível detetar erros de programação antes de testar verdadeiramente e com todos os componentes ligados ao PLC.

3.5 Esquema elétrico

O esquema elétrico da máquina de lavar foi desenhado usando o software qelectrotech. Este programa revelou-se bastante intuitivo e com uma biblioteca generosa de símbolos elétricos, permitindo assim, desenhar rapidamente todo o circuito.

O esquema foi desenhado várias vezes, até se ter chegado à versão apresentada no Anexo D.

Com este software facilmente se fizeram as modificações necessárias de forma a obter um esquema simples, sucinto e com toda a informação indispensável.

Para transmitir a energia mecânica produzida por um motor elétrico de indução monofásico, é usada uma correia ligada ao tambor da máquina. Este motor poderá ser usado com rotação nos dois sentidos, ou seja, no sentido direto ou no sentido inverso. Para este trabalho apenas foi usado o sentido direto, pois achou-se desnecessária a utilização dos dois sentidos, tendo em conta os objectivos. Também foi possível colocar em funcionamento o motor com duas velocidades distintas, sendo uma mais lenta, de cerca de 60 rpm e outra de 400rpm.

Como se pode ver na figura 3.8, existem 5 condutores ligados ao motor. Das combinações de ligações dos mesmos dependem o sentido e a velocidade de rotação do mesmo. Depois de programado o PLC, as suas ordens de saída irão energizar as bobines dos relés correspondentes, dando origem a uma mudança de estado nos contactos desses mesmos relés.

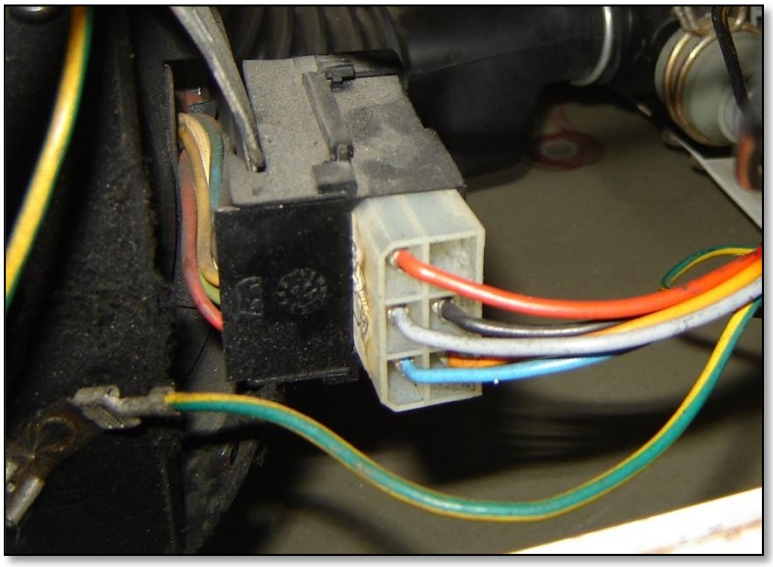


Figura 3.8 Ligação ao motor

Para definir o sentido de rotação é necessário desfasar a alimentação dos enrolamentos do motor através de um condensador. Nas figuras 3.9 e 3.10 é possível verificar isso mesmo.

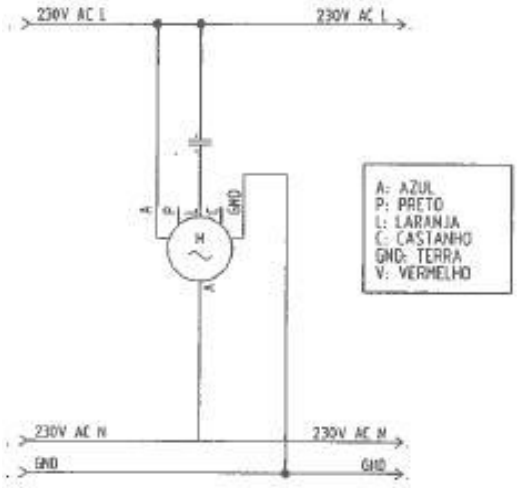


Figura 3.9 Sentido direto a 60 rpm

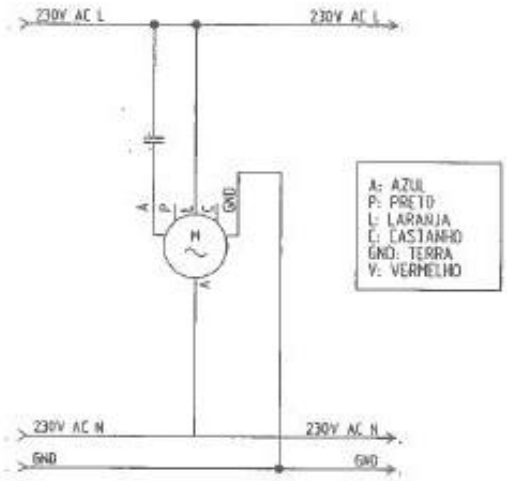


Figura 3.10 Sentido inverso (não utilizado) a 60 rpm

A figura 3.11 representa as ligações necessárias para se obter a velocidade rápida.

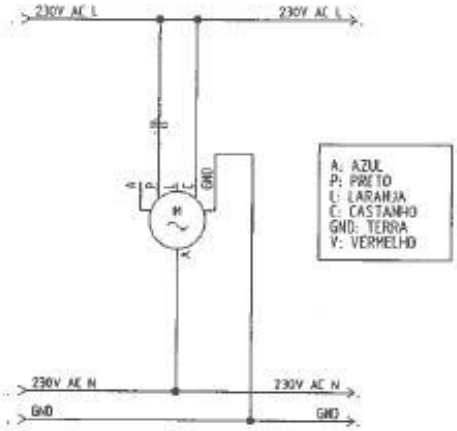


Figura 3.11 Sentido direto a 400 rpm

Por uma questão de segurança foi necessário excluir a hipótese de o PLC ordenar simultaneamente os dois sentidos de rotação de motor. Como se pode ver no esquema elétrico em Anexo D isso foi conseguido através dos relés 1 e 8. Evitou-se assim danos no motor causados por essa eventual simultaneidade.

Verifica-se um problema que poderá ser evitado no futuro: é o facto de o corte das ligações de alimentação do motor ser feito através de contactos de relés, o que provoca o aparecimento de arcos elétricos nos mesmos. Não foi possível a disponibilização atempada de contactores até ao momento da realização dos testes, tendo os mesmos sido todos feitos nas condições descritas anteriormente.

Na figura 3.12 pode ver-se parte do circuito elétrico projetado para este trabalho.

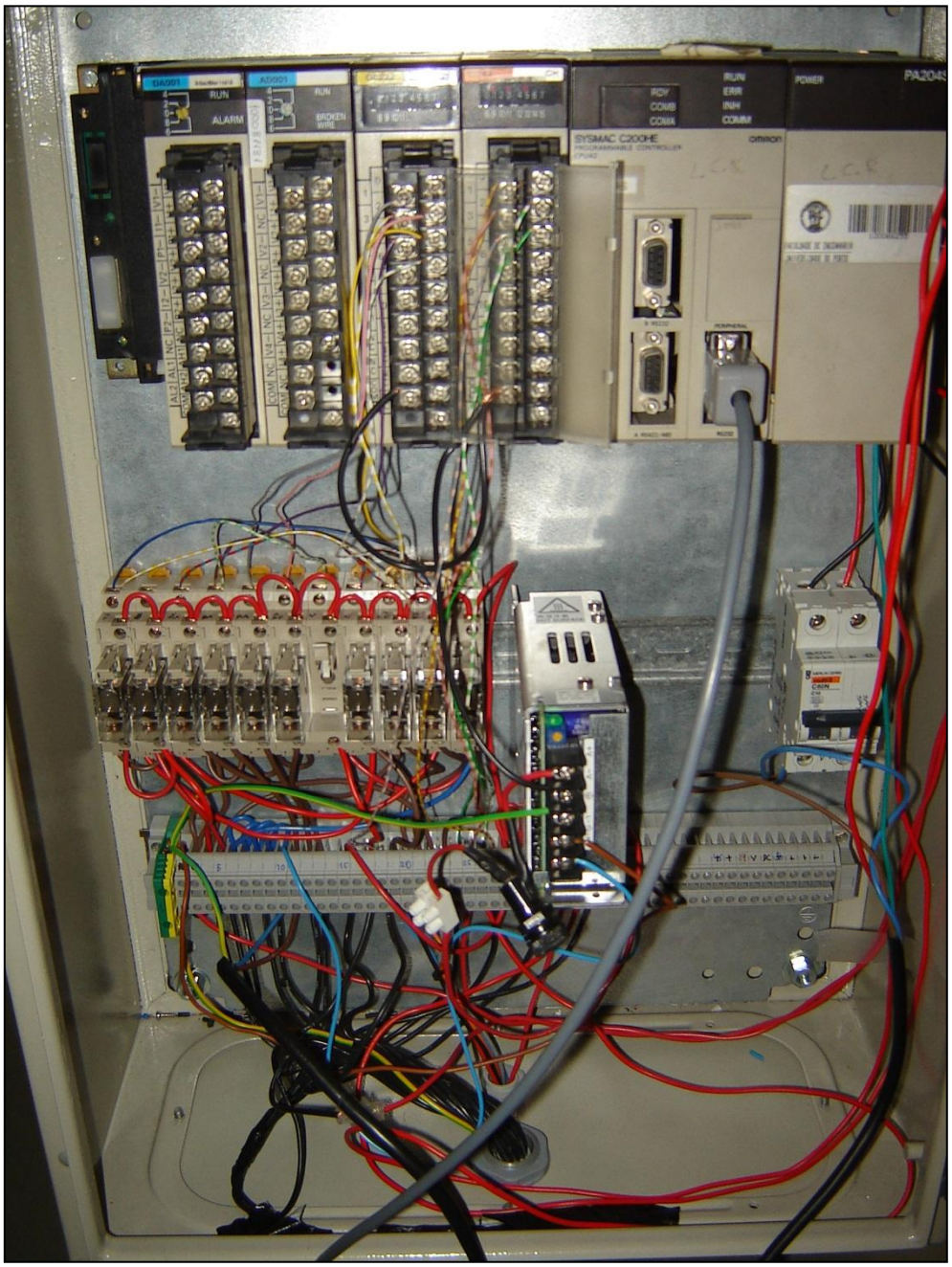


Figura 3.12 Circuito elétrico

Capítulo 4

Trabalho preliminar e equipamento

4.1 Pesagem e secagem do tecido

Inicialmente foram preparadas amostras de tecido que foram gentilmente cedidas pela Lameirinho S.A., tendo aproximadamente o mesmo peso e a mesma geometria. Essas amostras, compostas por uma mistura de 50% algodão e 50% poliéster, foram costuradas de forma a obter dimensões aproximadas de 1,2 m x 1,2 m.

Em cada peça de tecido com as dimensões referidas foi posteriormente colocado um número identificador de forma a permitir a diferenciação pretendida e procedeu-se à pesagem de cada uma, inicialmente com a humidade resultante do meio ambiente e posteriormente a seco.

Esta foi a forma inicialmente prevista para se conseguir perceber se seria possível ou não identificar as nanopartículas depois de aplicadas no tecido, i.e., através da variação do seu peso a seco. Depois de serem aplicadas as partículas e depois de secas novamente, seria possível comparar e daí extrair as devidas conclusões.

Recolheram-se os valores de cada amostra individualmente recorrendo a uma balança KERN PLS patente na figura 4.1 cujas especificações se encontram no Anexo A.

Figura 4.1 Balança

Posteriormente, secaram-se as peças de tecido numa mufla a uma temperatura de 75 °C, como se pode ver na figura 4.2. Desta forma procurou-se remover a humidade presente nos tecidos tendo em vista utilizar a massa do tecido seco como base de referência a partir da qual se iria procurar detetar a presença das nanopartículas

Figura 4.2 Introdução do tecido na mufla

Foram realizadas várias pesagens ao longo do tempo para se poder perceber quando é que o peso das peças estabilizaria, sinal de que já não se conseguia retirar mais água a estas. Na figura 4.3 mostra-se a evolução do peso em função do tempo para um destes processos de secagem.

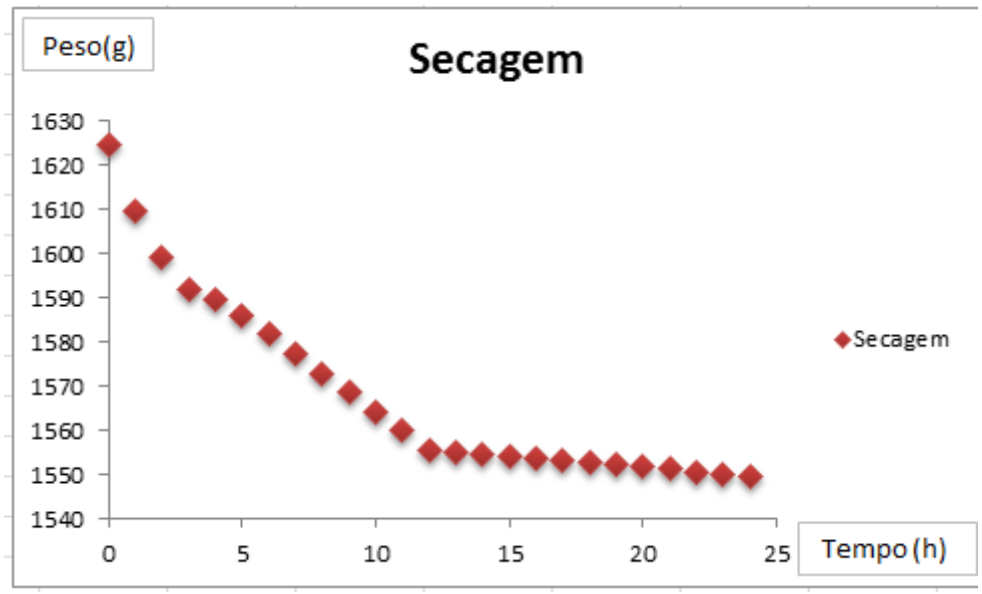


Figura 4.3 Curva de secagem

Na tabela 4.1 apresentam-se os pesos de cada amostra de tecido antes e após a secagem bem como a variação de humidade em termos absolutos e relativos.

Tabela 4.1 Secagem de cada amostra individual

Catalogação	Peso Inicial (g)	Peso a seco (g)	Humidade (g)	Humidade %
1	205,66	196,11	9,55	4,64%
2	203,81	194,28	9,53	4,68%
3	204,10	194,42	9,68	4,74%
4	204,44	194,74	9,70	4,74%
5	202,47	192,49	9,98	4,93%
6	203,14	193,08	10,06	4,95%
7	201,82	192,74	9,08	4,50%
8	202,63	193,37	9,26	4,57%
9	203,26	193,52	9,74	4,79%
10	204,08	194,32	9,76	4,78%
11	202,32	192,74	9,58	4,74%
12	202,51	192,89	9,62	4,75%
13	204,71	195,17	9,54	4,66%
14	203,40	194,30	9,10	4,47%
15	202,00	192,93	9,07	4,49%
16	203,85	194,40	9,45	4,64%
17	202,60	193,34	9,26	4,57%
18	205,20	195,55	9,65	4,70%

Em média cada amostra perdeu 9,5 g de água, o que representa cerca de 4,7% do seu peso inicial. O objetivo final será comparar estes valores com os valores equivalentes após aplicação do produto repele mosquito.

De seguida, recolheram-se quatro peças que seriam mergulhadas em água. Numa bacia colocámos duas peças com "água da companhia" e noutra colocámos duas outras peças com água da torneira do laboratório que serve a máquina de lavar roupa ("água do poço"). Este processo visou sobretudo estudar e avaliar o aumento de peso devido a detritos eventualmente contidos na "água do poço", o que de alguma forma poderia vir a alterar os valores finais.

A tabela 4.2 mostra o peso de cada peça de tecido, o seu peso após secagem e o seu peso após ser mergulhada na água e posteriormente seca, bem como a diferença dos pesos a seco.

Tabela 4.2 Comparação de resultados obtidos com diferentes águas

Catalogação	Peso a seco(g)	Água	Peso final (g)	Diferença
1	193,52	**Companhia**	194,36	0,84
2	194,32	**Companhia**	194,13	-0,19
3	192,74	**Companhia**	192,78	0,04
4	192,89	**Companhia**	193,03	0,14
5	193,34	Laboratório	193,58	0,24
6	195,55	Laboratório	196,60	1,05

Como se pode verificar essa diferença não é significativa, por isso, optou-se por usar a água da torneira do laboratório de Materialografia, onde se realizaram os testes com a máquina de lavar.

4.2 Pesagem após a aplicação das nanopartículas

Contrariamente ao esperado a pesagem não permite avaliar a presença de partículas no tecido, devido à incerteza das medições efetuadas.

A tabela 4.3 mostra valores de pesagens das peças a seco, antes e depois de serem aplicadas as nanopartículas.

Tabela 4.3 Comparação dos resultados obtidos

Amostra	*Peso seco(g) sem produto*	*Peso seco(g) com produto*	*Diferença (g)*
1	195,94	195,17	0,77
2	194,31	194,30	0,01
3	192,36	192,93	-0,57
4	193,4	194,40	-1,00
5	195,82	194,42	1,40

Como se verifica, não foi possível obter resultados que permitam concluir que houve um aumento de peso provocado pelas nanopartículas aplicadas nos substratos têxteis aqui estudados. Porém, seria interessante no futuro encontrar um método alternativo e simples para verificar se as nanopartículas ficam efetivamente ligadas ao tecido e principalmente quantificar essa ligação. Este método de pesagens tinha como objetivo servir de suporte para toda a investigação nesta área, uma vez que cada visualização no microscópio eletrónico de ultra alta resolução torna a investigação bastante dispendiosa e de difícil acesso.

4.3 Dispositivo para aplicar as partículas

Foi adquirida pela FEUP/DEMec uma pistola de pintura para ser utlizada como meio de aplicar as partículas no tecido, cujas especificações se encontram no ANEXO A e que pode ver-se na figura 4.4.

Figura 4.4 Pistola de pintura

Como este equipamento permitia uma regulação de caudal, realizou-se um estudo experimental para determinar a gama de caudais disponibilizados. Para tal efectuaram-se pesagens antes e depois de cada aplicação e registaram-se os tempos de cada aplicação para mais tarde calcular os respetivos caudais.

Na tabela 4.4 apresentam-se os resultados da determinação experimental do caudal quando o pulverizador está regulado para um caudal nominal próximo de 140 g/min (que será também o valor utilizado nos ensaios subsequentes) e quando está regulado para o caudal máximo, caso em que o caudal calculado tem o valor de 313,7 g/min.

Tabela 4.4 Caudal de água

Caudal Pulverizador com água			
Tempo(s)	Peso total(g)	Diferença	Caudal(g/min)
	2458,1		
29,9	2374,3	83,7	167,9
30,7	2214,0	160,4	313,7
	2465,4		
10,0	2436,6	28,8	172,7
30,0	2364,8	71,9	143,7
30,3	2294,5	70,3	139,2

4.4 Produto repelente de mosquitos, características

O produto com efeito repelente de insetos aplicado é especialmente indicado para fibras sintéticas, celulósicas e misturas destas. É composto por elementos de dispersão aquosa com partículas de sílica contendo o repelente, com preponderante aniónico já aprovado pela FDA (Food and drug administration), devendo respeitar um protocolo de aplicação da empresa Smart Inovation.

O produto contém dois elementos, um esbranquiçado com as partículas repele mosquito e outro auxiliar com elementos ligantes e dispersivos. Inicialmente encontram-se separados em recipientes diferentes e só devem ser misturados, no máximo, 48 horas antes da aplicação no tecido. Antes de misturar deve-se agitar convenientemente os recipientes. Para um total de 800 ml de produto, deve-se juntar pela ordem e quantidades aconselhadas pela empresa Smart Inovation:

1. 675 g água
2. 25 g de auxiliares repele mosquito
3. 100 g de partículas repele mosquito

Para a quantidade pretendida foram usados os seguintes valores da tabela 5.1:

Tabela 4.5 Preparação de produto repele mosquito

Laboratório- Preparação de produto Repel Mosquito				
	Água(g)	Aux.(g)	Part.(g)	Total(g)
1º preparação	168,75	6,25	25	200
2º preparação	337,5	12,5	50	400

A figura 4.5 revela o aspeto visual dos produtos, mas não transmite o forte odor verificado quando se preparou, só sentido pelo ser humano em concentrações mais elevadas, pois depois de aplicados nos tecidos esse odor torna-se quase impercetível. No anexo F apresenta-se a ficha de segurança do produto.

Figura 4.5 Produto Smart Inovation

4.5 Técnica de visualização

Para os métodos de aplicação estudados fizeram-se alguns testes para visualizar a dispersão e concentração de produto que irá ser aplicado nos tecidos. Para isso, usou-se um corante fugaz, gentilmente cedido pela Somelos Mix S.A., que permite a visualização da aplicação do produto e que desaparece imediatamente após enxaguar o tecido. Assim, realizaram-se vários testes, simulando diferentes ciclos de injeção do produto, sempre com os mesmos tecidos de forma extremamente limpa rápida e eficaz o que seria praticamente impossível com um corante comum.

Os melhores resultados foram obtidos com uma diluição em água do corante original para valores da ordem dos 10% em volume, i.e., 10% de corante e 90% de água.

No capítulo 5 apresentam-se os resultados das visualizações efectuadas.

4.6 Análise microscópica aos tecidos

A análise microscópica aos tecidos foi realizada no Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM) que é uma infraestrutura que visa a prestação de serviços de índole técnico-científica na área da Ciência e Tecnologia dos Materiais, com vista ao melhor aproveitamento dos recursos humanos e materiais da instituição, no âmbito desta área do conhecimento. O SEMAT/UM encontra-se vocacionado para a prestação de serviços que vão de encontro às solicitações das Universidades, Laboratórios e Centros de Investigação, Empresas Públicas e Privadas, entre outros organismos. Neste caso, foi a empresa Smart Inovation que proporcionou esta análise pois já é habitual o recurso a este laboratório em experiências da própria empresa (Semat 2014). A figura 4.6 apresenta um aglomerado de nanopartículas.

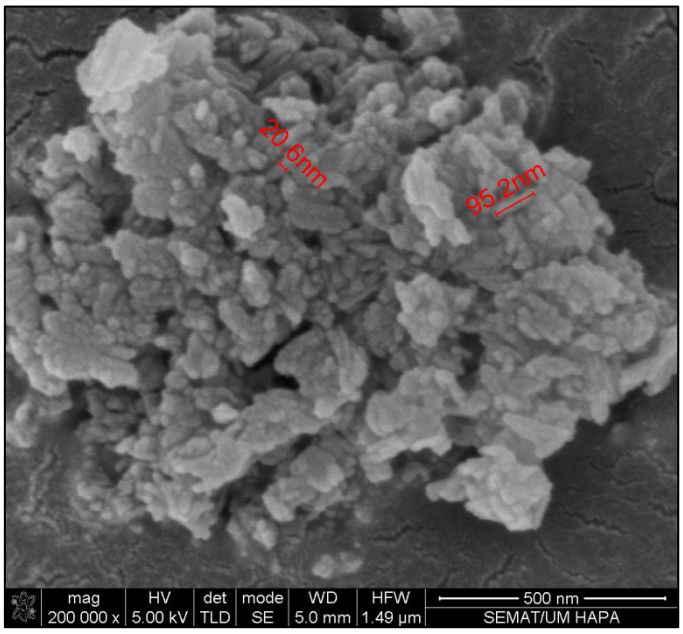


Figura 4.6 Aglomerado de nanopartículas

4.6.1 Preparação da amostra

As amostras foram cobertas por uma película fina (40 nm) de ouro e paládio, Au-Pd, (80-20% em peso, respetivamente). O revestimento é realizado por pulverização catódica de alta resolução, através da máquina Cressington Company, modelo 208HR acoplado a um controlador Cressington de resolução MTM-20 alta espessura, especificamente desenvolvido para imagens de ultra-alta resolução em SEM (Scanning Electron Microscope) ou TEM (Transmission Electron Microscopy).

As análises químicas das amostras foram realizadas com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), usando um detetor EDAX Si (Li) com uma voltagem de aceleração de 15 kV. Na figura 4.7 podemos observar algumas das etapas dessa preparação.

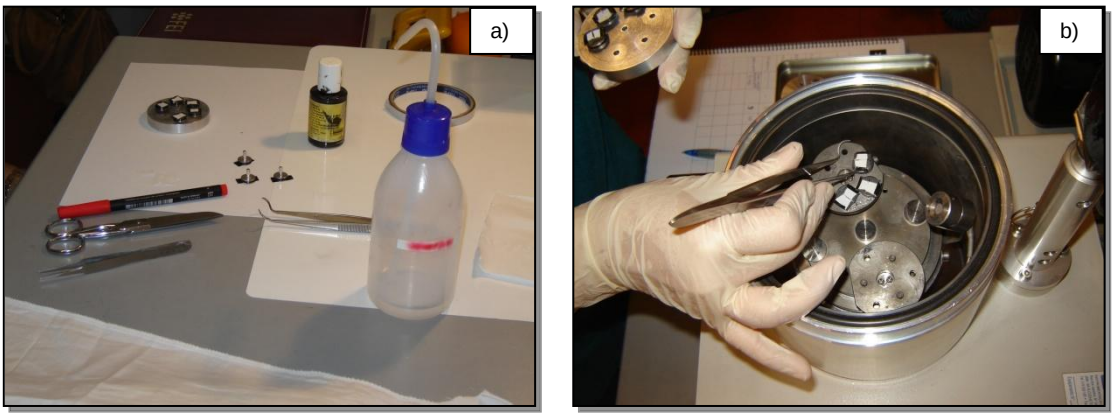


Figura 4.7 a) Preparação da amostra b) Colocação no disco

Na figura 4.8 pode ser observada a máquina Cressington Turbo Sputter usada na preparação das pequenas amostras com revestimentos extremamente finos melhorando o contraste em materiais de baixa densidade. O revestimento usado neste trabalho foi ouro e paládio podendo ser consultado o Anexo E para especificações técnicas mais detalhadas deste equipamento.

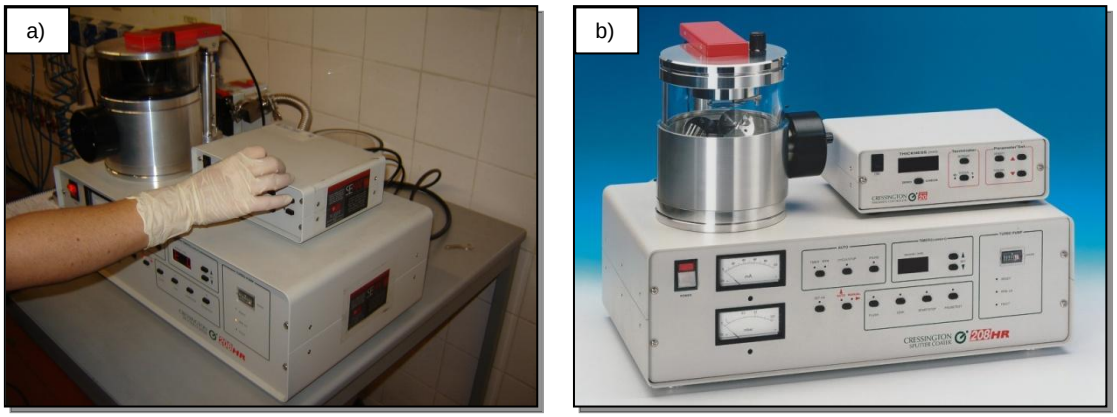


Figura 4.8 a) Cressington no SEMAT b) Cressington Turbo Sputter Coater 208HR

As imagens foram realizadas com eletrões secundários com uma tensão de aceleração de entre 5 e 10 kV. Na figura 4.9 a) pode ver-se a formação de vácuo na preparação das amostras tendo como resultado a imagem da figura 4.9 b)

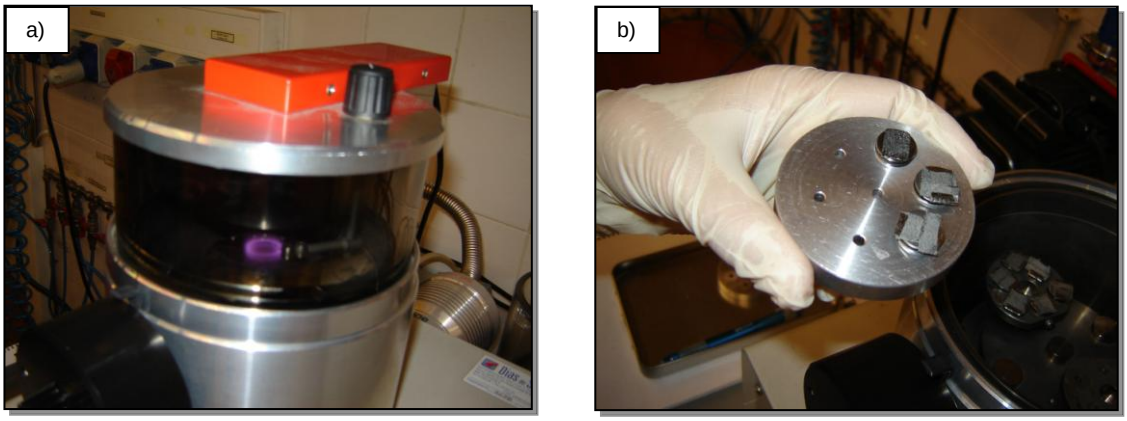


Figura 4.9 a) Vácuo b) Discos com amostras

4.6.2 Microscopia Electrónica de Varrimento

A Rede Nacional de Microscopia Electrónica dispõe das seguintes infra-estruturas de Microscopia Electrónica de Varrimento, aliadas às já existentes nas instituições signatárias da RNME:

Equipamento RNME:

- **HR-SEM-SE/EDS**: SEM marca Hitachi, modelo SU-70 e EDS marca Bruker, modelo QUANTAX 400 (Pólo de Aveiro)

- **FE_SEM-EDS/EBSD**: marca FEI, modelo Nova 200 NanoSEM e marca EDAX, modelo Pegasus X4M (Pólo do Minho)

- **FEG_ESEM-EDS/EBSD**: marca FEI, modelo Quanta 400 FEG e marca EDAX modelo Pegasus X4M (Pólo do Porto)

- Unidade Cryo-SEM: marca Gatan modelo ALTO 2500 (Pólo do Porto)

Por uma questão prática e uma vez que a Smart Inovation já realizou várias análises de microscopia com o equipamento situado no polo do Minho, foi facilmente agendada uma visita para análise destas amostras.

Esta foi efetuada recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento de ultra alta resolução com emissão de campo, com sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS - energy dispersive spectrometer) e análise de padrões de difração de eletrões retro difundidos (EBSD - Electron Backscatter Diffraction)

O microscópio permite a análise de amostras condutoras, semicondutoras e não condutoras, incluindo qualquer tipo de polímero, metal e/ou cerâmico e, material orgânico.

Este microscópio de ultra alta resolução, utilizado neste trabalho e apresentado na figura 4.10, está particularmente adaptado ao estudo e caracterização de nanomateriais tais como:

revestimentos de diamante, filmes finos, nanotubos de carbono, nanopartículas, semicondutores, polímeros, materiais porosos, substratos de vidro e materiais orgânicos,

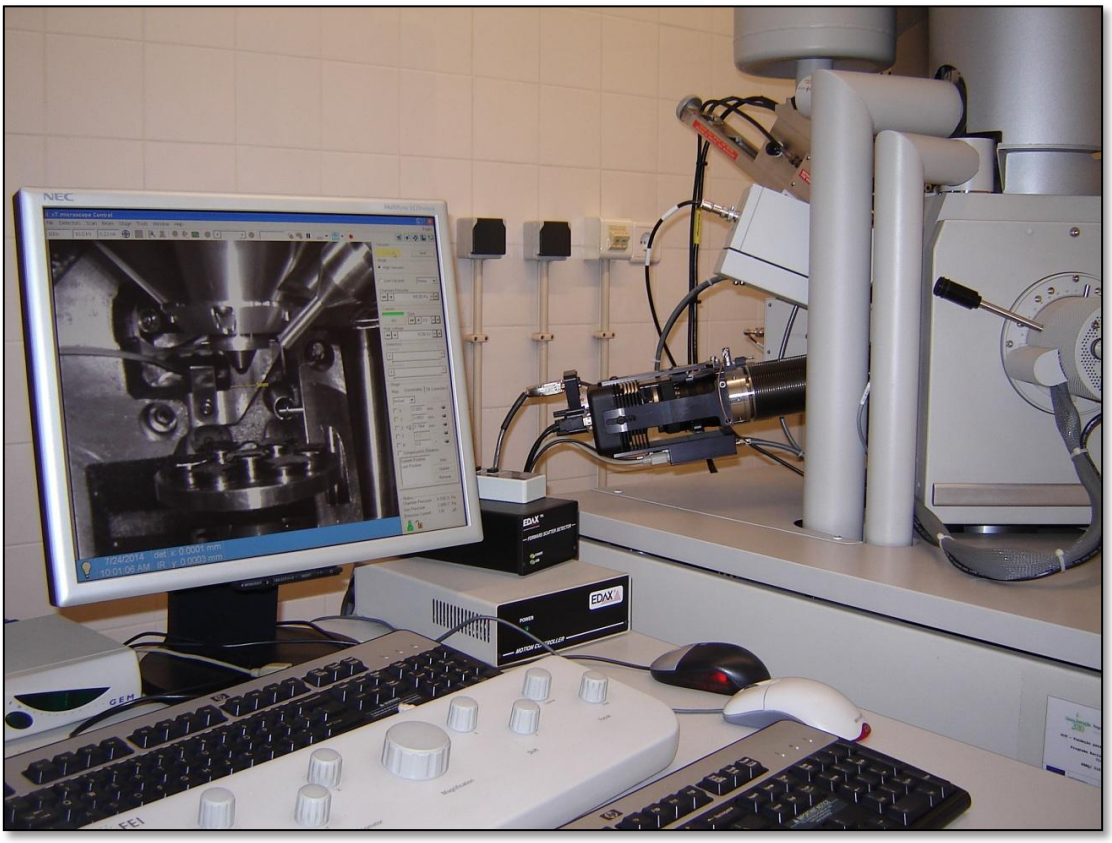


Figura 4.10 Microscópio Eletrónico de Varrimento de Ultra alta resolução

entre outros materiais.

Adicionalmente, o Nova NanoSEM 200 possuiu capacidades únicas de caracterização com ultra-elevada resolução em baixo vácuo, num ambiente que suprime a carga em materiais ou componentes não condutores e anula a contaminação própria da amostra ou induzida pelo feixe de eletrões. Deste modo, está especialmente vocacionado para a análise de amostras carregadas e/ou contaminadas. Esta eliminação da carga também suprime a necessidade de aplicar revestimentos condutores que podem obscurecer os detalhes da imagem e interferir com a análise composicional.

Com o sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS) e o sistema de deteção e análise de padrões de difração de eletrões rectrodifundidos (EBSD), é possível realizar aquisição e análise de espectros de raios-X desde o B até o U. Adicionalmente, podem ser obtidos mapas de perfis de raios-X por elementos e realizar análise sequencial de partículas e de regiões numa amostra. O sistema EBSD, permite o registo e análise de padrões de difração de eletrões Retrodifundidos num ponto ou numa região específica da amostra (Semat 2014).

Capítulo 5

Aplicação das nanopartículas

5.1 Aplicação em estendal

Como referido anteriormente na aplicação das nanopartículas ao tecido procurou-se analisar também uma alternativa à máquina de lavar, com a finalidade de avaliar e comparar quais as principais vantagens e desvantagens deste método. Os custos de aplicação, para um utilizador, recorrendo apenas a uma pistola de pintura seriam muito inferiores aos custos para a aquisição de uma máquina de lavar com este tipo de funcionalidades. Por isso mesmo, procurou-se comparar os resultados de aplicação entre dois métodos distintos: o método de aplicação recorrendo a uma máquina de lavar e o método de aplicação recorrendo apenas a uma pistola de pintura como elemento pulverizador, a denominada aplicação em estendal.

5.1.1 Testes e visualizações da aplicação de corante

Fizeram-se testes no estendal com corante para analisar a respetiva dispersão. A aplicação foi executada tal como sugere o manual de utilizador da pistola de pintura, como será referido mais à frente neste capítulo.

Na figura 5.1 apresenta-se o resultado das visualizações realizadas com os tecidos colocados em estendal. Os tempos de aplicação foram de 6 s, 12 s e 20 s, figuras 5.1 a), 5.1 b) e 5.1 c) respetivamente. Como se constata, com o aumento do tempo de aplicação, maior será a quantidade de corante aplicado. Na aplicação em estendal, mesmo para o caso do menor tempo de aplicação ensaiado, figura 5.1 a), consegue-se obter uma boa distribuição de produto por todo o tecido.

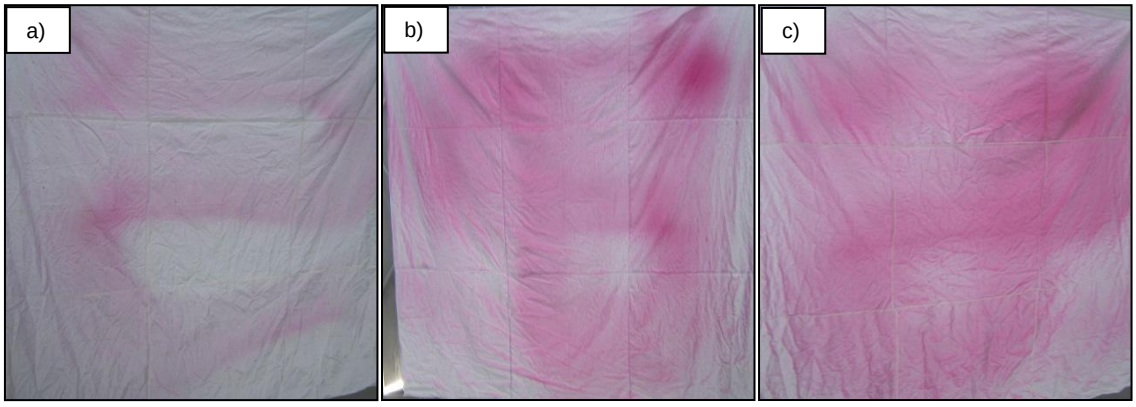


Figura 5.1 Testes de visualização em estendal

5.1.2 Aplicação das nanopartículas

Começou-se por colocar uma corda presa nas extremidades que serviu para pendurar as peças em tecido. Depois de as pendurar na corda, recorreu-se a uma pistola de pintura e pulverizou-se o tecido de forma nivelada, ou seja, numa direção perpendicular ao mesmo e com movimentos paralelos, a uma distância aproximada de 25-30 cm. Seguindo as técnicas de pintura aconselhadas pelo fabricante, a pulverização foi feita utilizando um padrão cruzado, primeiro percorrendo todo o tecido fazendo movimentos paralelos entre si na horizontal e em seguida movimentos semelhantes na vertical de forma a espalhar o produto de forma uniforme e constante.

As figura s 5.2 a) e 5.2 b) contidas no manual do utilizador permitem perceber os movimentos e a trajetória mais correta para a aplicação.

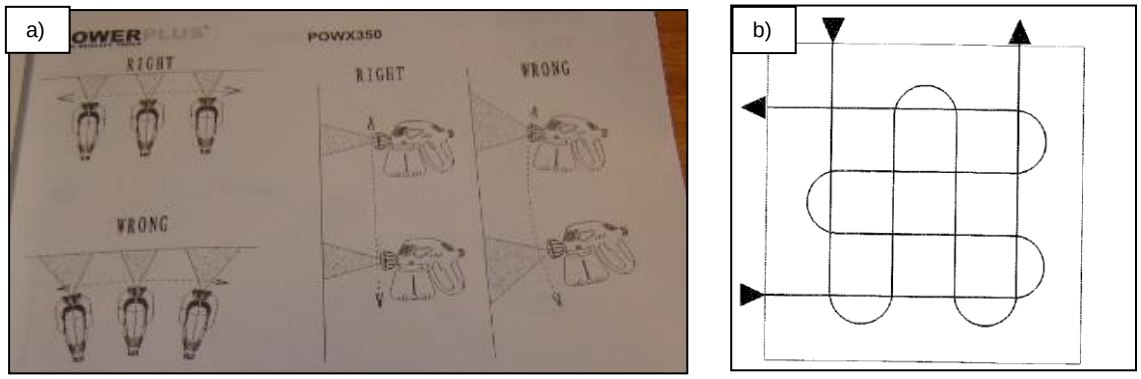


Figura 5.2 a) Movimento correto; b) Trajetória correta

Para este método foi decidido aplicar através da pistola de pintura a mesma concentração inicial de produto mas fazendo variar o tempo de pulverização, ou seja, a mesma solução previamente preparada mas fazendo aumentar o tempo de aplicação de produto para o mesmo caudal, 140g/min.

Para confirmar a quantidade de produto aplicado foram feitas duas medições: por um lado mediu-se o intervalo de tempo de aplicação e por outro pesou-se o reservatório da pistola de pintura antes e depois da aplicação. A tabela 5.1 apresenta alguns dos resultados obtidos:

Tabela 5.1 Aplicação no estendal

Teste de pulverização						
Amostra	Peso(g)	Peso(g)	Peso(g)	Tempo(s)	Caudal (g/min.)	Tempo (s)
	Inicial	**Final**	**Diferença**	**Medido**	**Medido**	**Real**
5	386,37	372,45	13,92	6	139	5,97
6	398,43	386,37	29,83	13	138	12,78
7	372,45	325,22	47,23	20	142	20,24

Na figura 5.3 pode ver-se a aplicação feita numa peça de tecido, tendo sido usados todos os cuidados e respeitado assim a ficha de segurança para aplicação de produto disponível no Anexo F.

Figura 5.3 Aplicação de produto feita em estendal

Após a aplicação do produto, o tecido foi colocado num estendal e seco à temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas.

No final, foram recolhidos dois pequenos pedaços de tecido de cada peça, com cerca de $1cm^2$, para posterior visualização microscópica. Cada um desses pequenos pedaços foi retirado de forma aleatória e de zonas distintas do tecido.

5.2 Aplicação na máquina de lavar

5.2.1 Testes com corante

Procedeu-se à preparação de 400 ml de solução com corante fugaz, dando assim início aos testes de visualização, em que se aplicou este corante diretamente no tecido que rodava à velocidade de centrifugação (400 rpm) no interior do tambor da máquina de lavar, usando o pulverizador.

Como se pode ver na figura 5.4, a porta foi aberta apenas durante o movimento de rotação do tambor à velocidade referida, pois, com a velocidade mínima, a porta teria de estar fechada para evitar a tendência do tecido para sair do tambor. Foram realizados três testes tendo em comum o mesmo tempo total de pulverização de 60 segundos:

- **1º Teste -** pulverização durante 60 segundos à velocidade máxima;
- **2º Teste -** pulverização durante 20 segundos à velocidade máxima, seguida de um intervalo de 60 segundos à velocidade mínima com a porta fechada, para que os tecidos mudassem de posição, com duas repetições, perfazendo um tempo total de pulverização de 60 segundos;
- **3º Teste -** pulverização durante 10 segundos à velocidade máxima, seguida de um intervalo de 120 segundos à velocidade mínima com a porta fechada, para que os tecidos mudem de posição, com cinco repetições, perfazendo um tempo total de pulverização de 60 segundos.

Figura 5.4 Aplicação na Máquina de Lavar

5.2.2 Visualizações da aplicação de corante

1º Teste - Para o primeiro teste os resultados são visivelmente insatisfatórios quanto à dispersão de corante. Como podemos ver nas figuras seguintes, apenas algumas zonas foram alvo da pulverização, originando uma uniformização de corante insatisfatória.

Figura 5.5 Resultados do 1º teste

2º Teste – No segundo teste manteve-se o tempo total de pulverização de 60 segundos (3 vezes 20 segundos), mas fazendo-o com intervalos de 60 segundos entre as pulverizações.

Como se pode comprovar nas figuras seguintes, os resultados melhoraram significativamente.

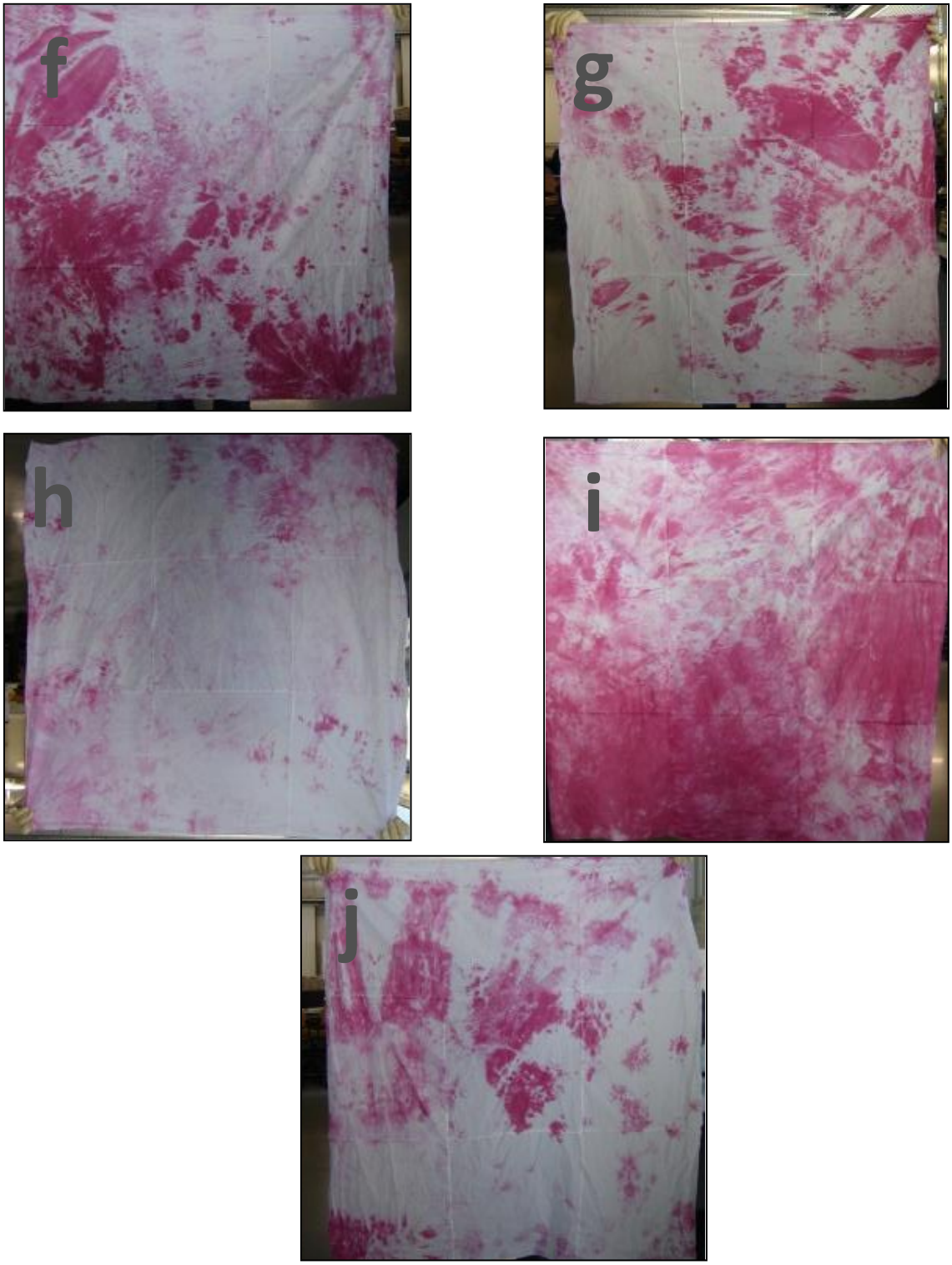


Figura 5.6 Resultados do 2º teste

3º Teste – No terceiro e último teste manteve-se o tempo total de pulverização de 60 segundos (6 vezes 10 segundos), mas fazendo-o com intervalos de 120 segundos entre as pulverizações.

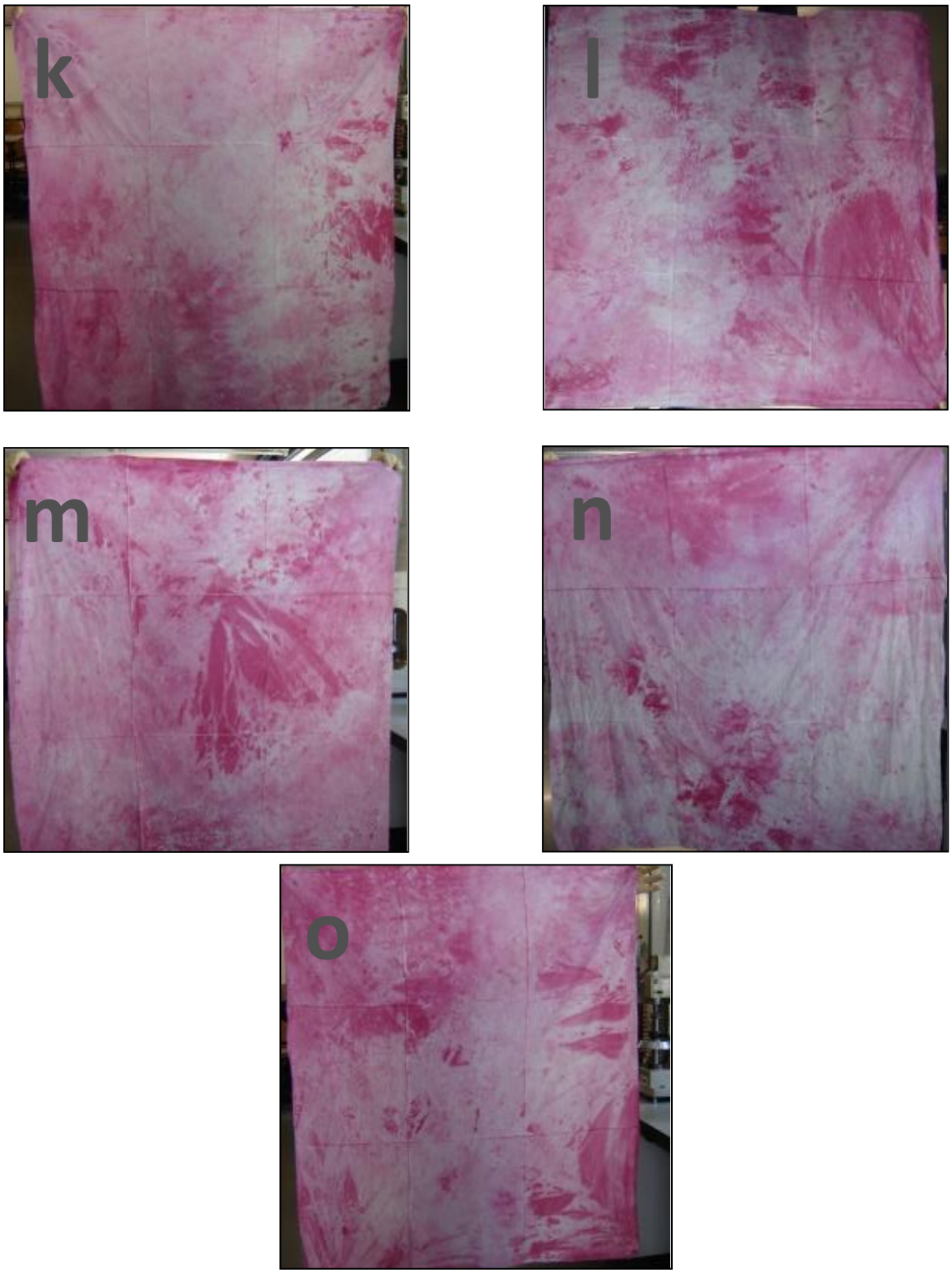


Figura 5.7 Resultados do 3º teste

O método seguido neste 3º teste foi, atendendo aos resultados obtidos, o seguido na aplicação de nanopartículas usando a máquina de lavar.

5.2.3 Aplicação de nanopartículas

Toda a sequência deste método foi anteriormente idealizada e implementada recorrendo ao PLC especificado no anexo A e monitorizada por computador com o software recomendado para o efeito, tal como foi visto no capítulo 3 . Depois de concluídas todas as alterações necessárias que foram efetuadas na máquina de lavar e tendo presente o principal objetivo, a aplicação de nanopartículas, foi então possível dar início aos testes previstos.

O produto só irá fixar-se no tecido se o mesmo estiver devidamente humedecido antes da aplicação. Por isso o programa desenvolvido especificamente para este método, descrito no capítulo 3 prevê uma admissão de água no tambor da máquina, seguida de esvaziamento e posterior centrifugação. Assim, está devidamente assegurada a existência de água suficiente para provocar a reação pretendida com o produto.

Tal como foi descrito anteriormente, a aplicação de nanopartículas na máquina de lavar seguiu exatamente o mesmo método do teste 3, ou seja, a pulverização foi feita durante 10 segundos à velocidade máxima, 400rpm, com intervalos de 120 segundos à velocidade mínima, 60 rpm, com a porta da máquina fechada, repetindo esta sequência cinco vezes, perfazendo um tempo total de pulverização de 60 segundos.

Como se pode ver na figura 5.8 a pistola de pintura possui uma extensão flexível que permite direcionar a pulverização de produto, a 25-30cm do tecido, de acordo com a geometria do tambor da máquina.

Figura 5.8 a) Pistola de pintura; b) Extensão flexível

Assim, foi possível fixar a pistola de pintura paralela ao plano horizontal e fazer com que a extensão descrevesse uma curva, de forma a efetuar uma pulverização a 25-30cm do tecido e com uma inclinação de 45°, tal como se apresenta na figura 5.9.

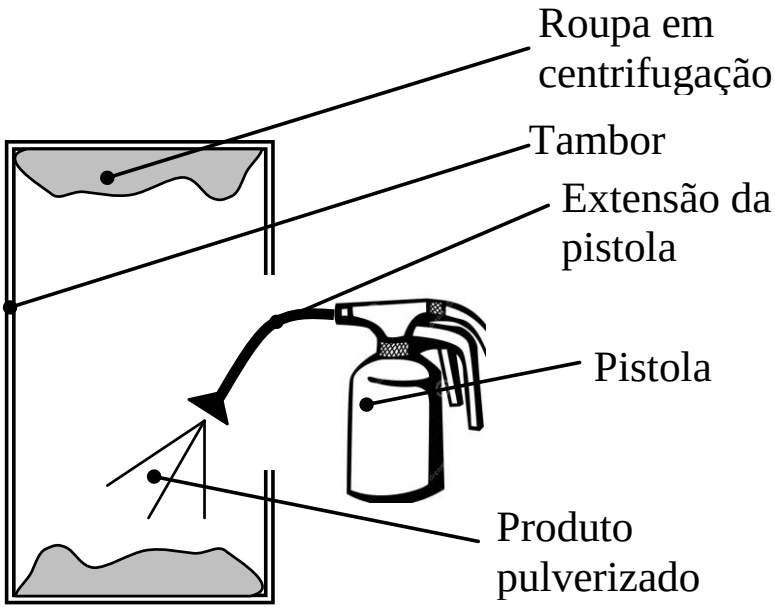


Figura 5.9 Esquema da pulverização do produto em máquina de lavar

Após a aplicação do produto, o tecido foi colocado num estendal e seco à temperatura ambiente durante aproximadamente 48 horas.

No final, foram recolhidos dois pequenos pedaços de tecido de cada peça, com cerca de $1cm^2$, para posterior visualização microscópica. Cada um desses pequenos pedaços foi retirado de forma aleatória e de zonas distintas do tecido.

Capítulo 6

Análise das imagens do microscópio

A nanotecnologia estuda e efetua a manipulação da matéria numa escala atómica e molecular, normalmente com dimensões entre 1 e 100 nm pelo menos numa direção, estando associada a diversas áreas (como a medicina, eletrónica, ciência da computação, física, química, biologia e engenharia dos materiais) de pesquisa e produção na escala nano (escala atómica). As dimensões dos aglomerados de nanopartículas observados variam em torno de 500 nm, sendo aqueles compostos por nanopartículas com cerca de 50 nm.

Na tabela 6.1 resumem-se as características do ensaio de pulverização associadas a cada amostra, numeradas entre 1 e 7.

Tabela 6.1 Tempos de aplicação

Amostra Nº	Maq. lavar	Estendal	Tempo de pulverização por pano [s]
1	√		60/5
2	√		60/5
3	√		60/5
4	√		60/5
5		√	<6
6		√	13
7		√	20

Na figura 6.1, mais concretamente no seu centro, podemos ver o aglomerado de nanopartículas resultante do teste na amostra n.º1. É possível confirmar a presença de nanopartículas usando o método de pulverização numa máquina de lavar e recorrendo a uma pistola de pintura.

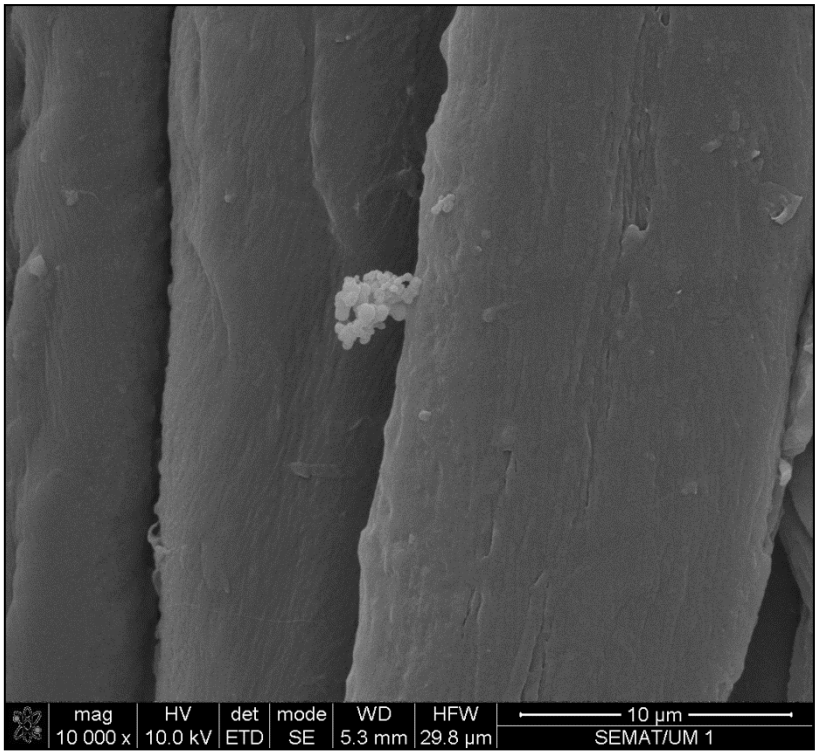


Figura 6.1 Imagem SEM da amostra n.º 1

Nas figuras 6.2 pode ser visto o aglomerado de nanopartículas resultante do teste na amostra n.º 2, tendo sido usado o mesmo método da amostra n.º 1, com imagens recolhidas em locais diferentes do tecido, que foram escolhidos de forma aleatória.

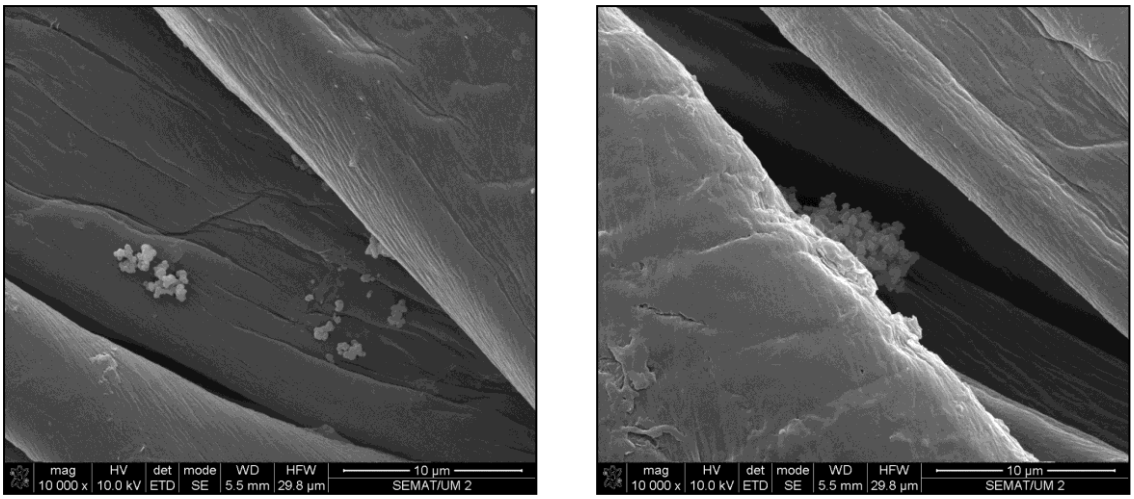


Figura 6.2 Imagens SEM da amostra n.º 2, retiradas de locais distintos do mesmo tecido

Na figura 6.3.pode ver-se o aglomerado de nanopartículas resultante do teste na amostra n.º 3, constatando-se que o método de pulverização seguido usando a máquina de lavar para aplicação das nanopartículas revela consistência nos resultados, permitindo assim tirar algumas conclusões quanto à eficácia deste método.

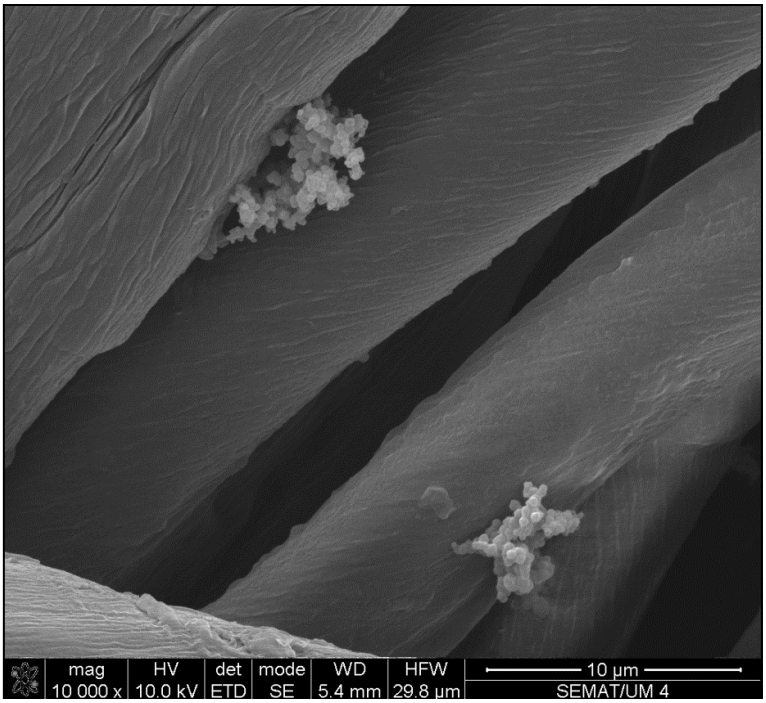


Figura 6.3 Imagem SEM da amostra n.º 3

Nas figuras 6.4 e 6.5 pode ser visto o aglomerado de nanopartículas resultante do teste na amostra n.º 4 , permitindo visualizar a distribuição com diferentes ampliações.

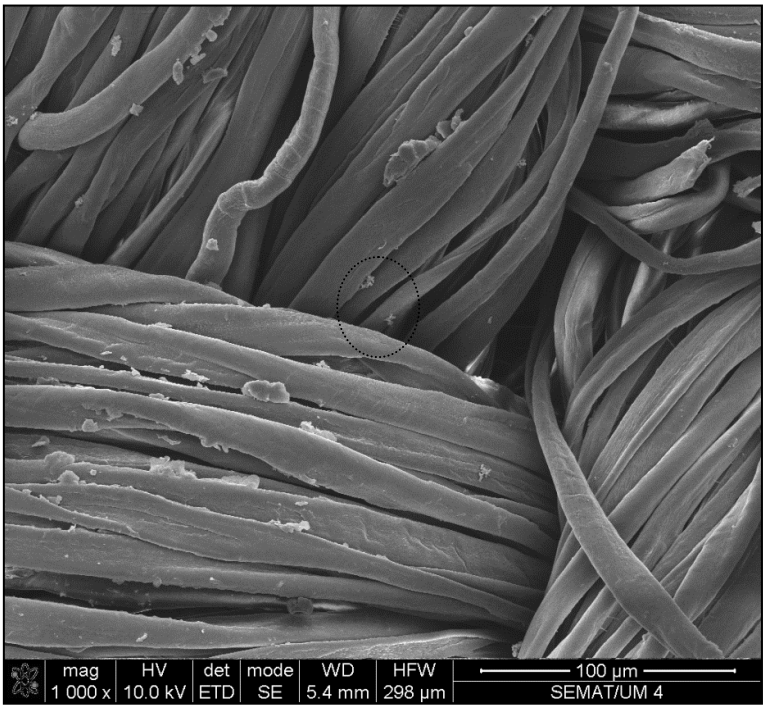


Figura 6.4 Imagem SEM da amostra n.º 4

Nas imagens é possível ler as respetivas ampliações, sendo 1000x na figura 6.4, 5000x na figura 6.5 a) e 10000x na figura 6.5 b).

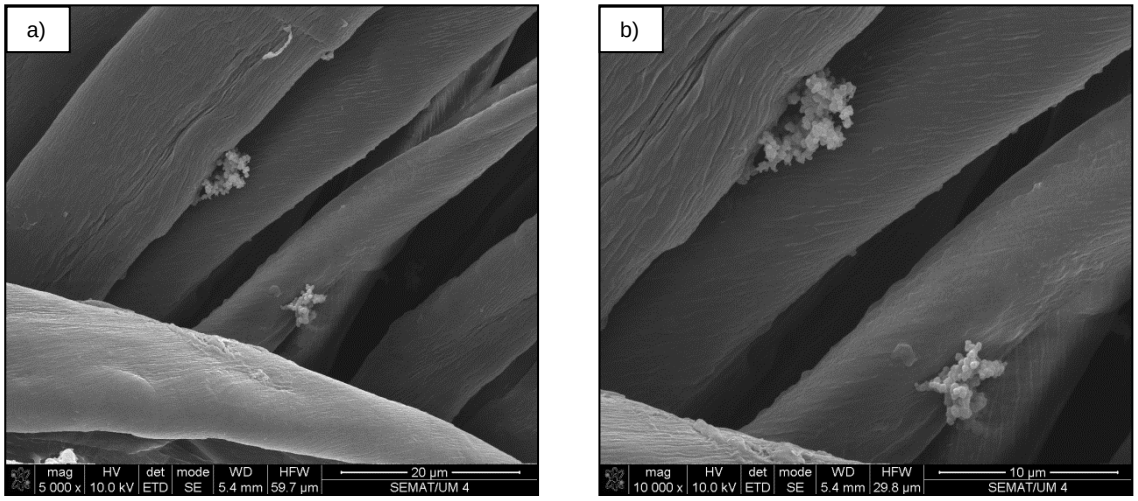


Figura 6.5 Imagem SEM da amostra n.º 4. a) Ampliação 5000x b) Ampliação 10000x

Nas figuras 6.6 a 6.9 são visíveis os resultados das amostras obtidas pelo método de aplicação em estendal também com recurso a pistola de pintura.

Na primeira figura 6.6 está representada uma imagem da amostra n.º 5, método de aplicação em estendal, sendo visível o efeito do ligante nas fibras, embora seja difícil nesta imagem detetar a presença de nanopartículas, muito provavelmente devido ao tempo de aplicação de produto ter sido inferior a 6 segundos.

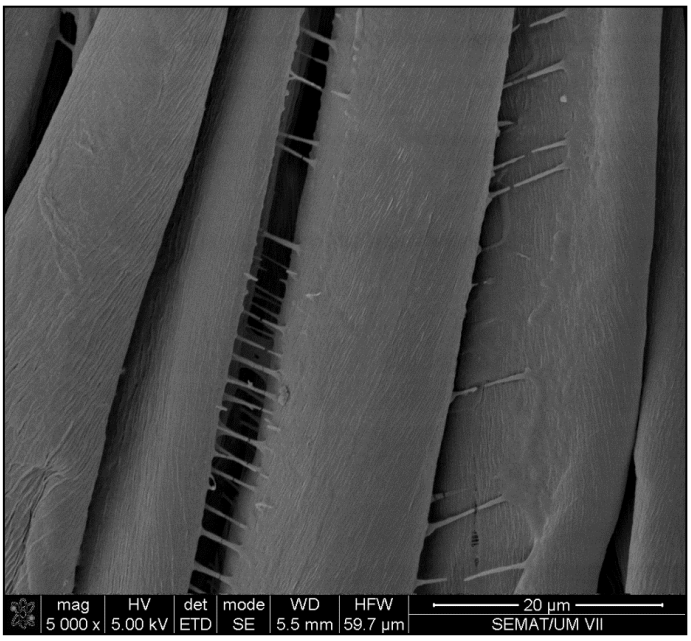


Figura 6.6 Imagem SEM da amostra n.º 5. Presença de ligante nas fibras do tecido

Foi possível visualizar as nanopartículas nesta mesma amostra recorrendo a outra zona e outra ampliação como se verifica na figura 6.7.

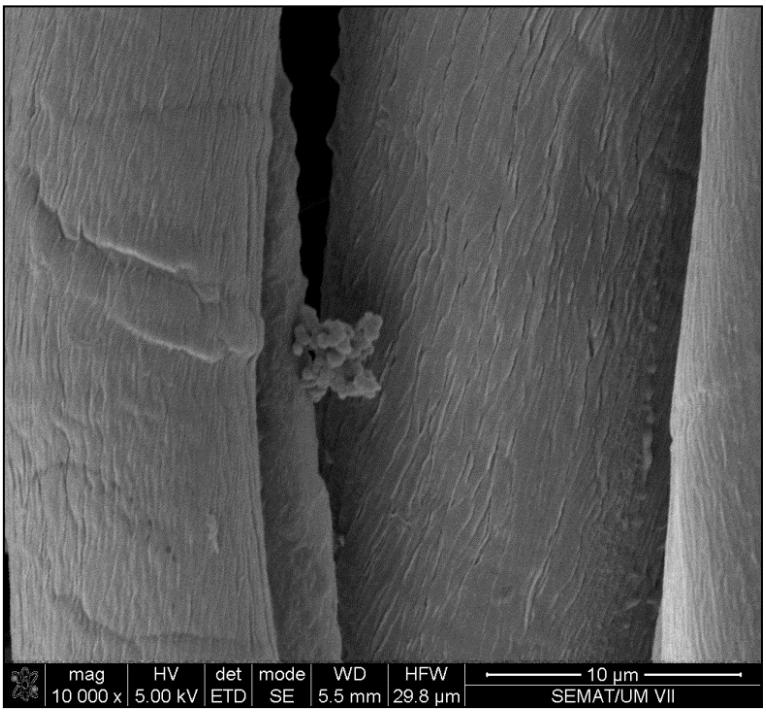


Figura 6.7 Imagem SEM da amostra n.º 5

Na amostra n.º6, figura 6.8, é perfeitamente visível um pequeno aglomerado de nanopartículas.

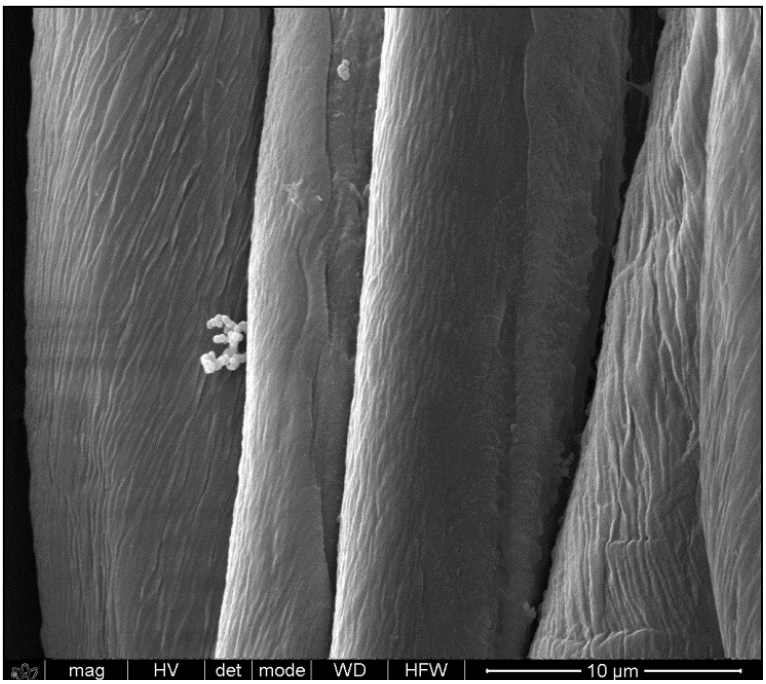


Figura 6.8 Imagem SEM da amostra n.º 6. Pequeno aglomerado de nanopartículas

Facilmente se pode comprovar que o tamanho dos aglomerados de nanopartículas da amostra n.º 7 representado na figura 6.9 é substancialmente maior comparativamente ao do aglomerado da amostra nº.6, muito provavelmente devido ao tempo de aplicação na amostra n.º 7 ter sido de 20 segundos, em vez dos 13 segundos da amostra n.º 6, o que aumenta a probabilidade de se encontrarem aglomerados maiores.

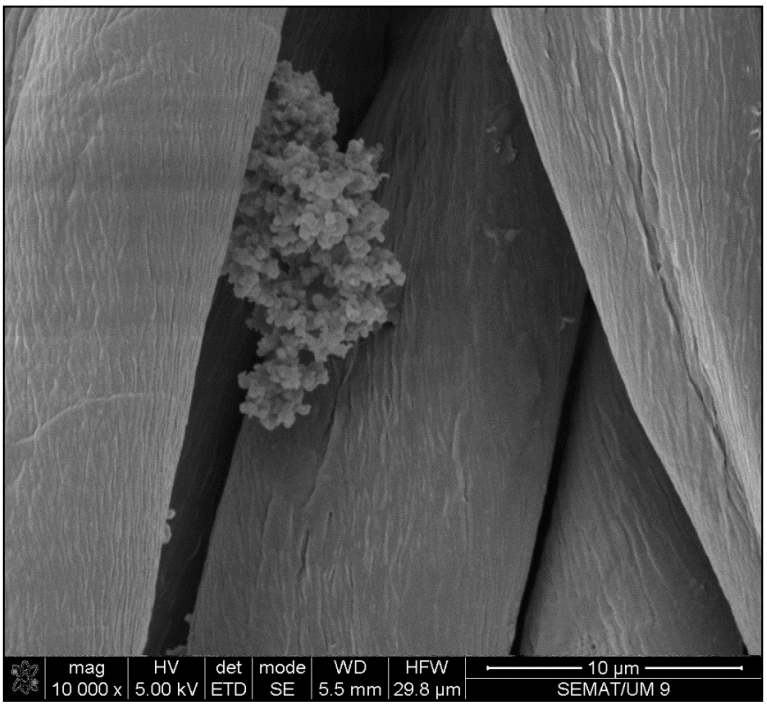


Figura 6.9 Imagem SEM da amostra n.º 7. Grande aglomerado de nanopartículas

Através da análise das imagens acima referidas pode pois concluir-se que o método de pulverização utilizado e o processo de secagem natural subsequente, permitem efectivamente aplicar as nanopartículas nos tecidos, aparentemente sem as danificar, apesar da pistola de pintura impor às partículas esforços elevados ao gerar o escoamento.

Capítulo 7

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

7.1 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi cumprido, na medida em que foram desenvolvidos métodos de impregnação para a aplicação em substratos têxteis de aditivos funcionais repele mosquito. A presença destes aditivos foi garantida, como era nosso objetivo. A comprovação da sua eficácia na repelência dos mosquitos poderá ser efetuada posteriormente caso haja interesse, em colaboração com o IHMT (Instituto de Higiene e Medicina Tropical), mas tudo indica que, pela experiência anterior, essa eficácia não será colocada em causa.

Provou-se que as nanopartículas ficaram ligadas às fibras do substrato têxtil usado e que ambos os métodos são eficazes.

Um dos objetivos era verificar a possibilidade de identificar essas nanopartículas no final de todo o processo através da análise das variações de peso, trabalho este realizado tentando objetivamente baixar os custos em futuros desenvolvimentos. Contrariamente ao esperado a pesagem não permite avaliar a presença de partículas no tecido devido à sua incerteza. Essa possibilidade fica assim colocada de parte após a conclusão deste estudo.

Verificou-se também que a utilização do corante fugaz se revelou muito útil na otimização do processo de pulverização, processo este que pode ainda ser melhorado tendo em vista uma ainda melhor uniformização daquela num tempo mais curto.

Outra conclusão importante é a de que é possível aplicar uniformemente este ou outro produto numa máquina de lavar, utilizando apenas um único ponto de pulverização.

Dentro dos objetivos propostos, a instalação, interligação e programação do autómato, bem como o desenvolvimento da sua interface com o utilizador e documentação dos circuitos elétricos e programas desenvolvidos, apesar de terem sido alcançados na sua totalidade, muito poderia ser ainda feito no sentido de os melhorar, pois o curto espaço de tempo e os custos associados foram claros obstáculos.

No balanço final desta tese, fica a sensação de que muito está por fazer e que este estudo foi apenas um dos primeiros passos, mas ao mesmo tempo muito importante para o desenvolvimento de um dispositivo que facilite a aplicação destes produtos em substratos têxteis.

Por outro lado, foi um desafio muito motivador, pois permitiu alargar conhecimentos em áreas tão distintas como a Medicina, Têxtil, Química e até mesmo a Entomologia, para além de ter permitido pôr em prática a consolidação de conhecimentos na área da eletrónica e da automação.

Foi igualmente interessante e gratificante o contacto direto ao longo deste tempo com alguns Departamentos, tais como, o de Engenharia Mecânica e o de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores e os vários laboratórios tais como os de Mecânica de Fluidos, Automação, Materialografia, Ensaios e seus instrumentos e até mesmo com as instalações e ferramentas usadas pelo "Challenge Desafio Único".

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

- **Tecido-** No futuro seria interessante realizar um estudo na área da aplicação de nanopartículas noutros substratos têxteis, diferentes das resultantes da mistura de algodão e poliéster utilizados neste estudo.
- **Produto-** O estudo seguindo o mesmo método, para os diferentes tipos de produtos em que a nanotecnologia aplicada serve diferentes fins, ou seja, seguindo o mesmo método com produtos diferentes, caso das nanopartículas contra:
    - Ácaros
    - Bactericidas
    - Frieiras
    - Térmitas
    - Pé de atleta e pé diabético
- **Desenvolvimento-** Uma vez que se provou ser possível a aplicação deste método e que os resultados aqui revelados são bastante motivadores para futuros trabalhos, quer na área das técnicas de aplicação, quer do desenvolvimento de novas máquinas para este fim, foi aqui provada a sua eficácia e que será possível desenvolver uma nova máquina mais eficaz e pensada de raiz propositadamente para este fim.
- **Engenharia inversa-** Por outro lado, também foi possível aqui provar que no desenvolvimento de uma nova máquina de lavar roupa, se pode adaptar algo que substitua a pistola de pintura aqui usada, reunindo os meios e apoios necessários e tendo como base os resultados aqui alcançados. Será assim, possível inovar.
- **Parâmetros**- Seria igualmente interessante estudar o efeito de todos os parâmetros envolvidos na aplicação deste método, uma vez que não foram aqui analisados com rigor, tais como, a temperatura de secagem, a temperatura da água, a qualidade e quantidade de água usada, outras concentrações de produto, etc.
- **Métodos-** A aplicação pode seguir outra sequência de processos para atingir o mesmo fim, podendo mesmo ser tentado, por exemplo, realizá-la através de pulverizadores manuais.
- **Resistência-** Vimos aqui que as nanopartículas ficaram ligadas às fibras do substrato têxtil usado, mas deverão ser feitos testes com o objetivo de avaliar a resistência à lavagem.
- **Repelência-** Seria igualmente interessante, realizar testes de repelência em mosquitos, principalmente nas espécies aqui referidas e potencialmente perigosas.

Referências e Bibliografia

Annals, http://annals.org/article.aspx?Articleid=711460 acedido em 2014

Apelido, Primeiro nome. Ano. "Título." Tipo de tese, Faculdade, Universidade. Data de acesso.

Araújo M., Castro E. M. de Melo., Manual de engenharia têxtil - Volume I Fundação Calouste Gulbenkian, 1984

Araújo M., Castro E. M. de Melo., Manual de engenharia têxtil - Volume II Fundação Calouste Gulbenkian, 1984

Araújo, Mário. Tecnologia do vestuário. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996

Automationstudio, http://automationstudio.com , acedido em 2014.

Brown, M., Hebert, A. A. Insect repellents: An overview. Journal of the Academy of Dermatology, volume 36, nº2, parte 1, (1997).

Chan, Margaret, *World Malaria Report*. 2012.

Ciência, http://ciencia.hsw.uol.com.br/mosquito.htm acedido em 2014

Ciênciahoje, http://www.cienciahoje.pt/index.php?Oid=56593&op=all , acedido em 2014.

CX-Programmer "User Manual" http://industrial.omron.pt/pt/products/catalogue/automation_systems/software/configuration/cx-one/cx-programmer.html , acedido em 2014.

CX-One, CX-Designer, CX-Simulator "User Manual"

http://industrial.omron.pt/pt/products/catalogue/automation_systems/software/configuration/cx-one/default.html , acedido em 2014.Emedicine, http://emedicine.medscape.com/dermatology , acedido em 2014

Esa, http://esa.un.org/wpp/Excel-Data/population.htm, , acedido em 2014.

Esteves,Alexandra.2012."Malária:passado, presente e (que) futuro." MS,Faculade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa.

F. Mateos, "Estandarización con autómatas programables – Sistema automatizado plcs", Universidad de Oviedo, Espana, 2001.

Fibrenamics, http://www.fibrenamics.com/en/posts/84 , acedido em 2014.

Gatesnote, http://www.gatesnotes.com acedido em 2014

Hmsportugal, http://hmsportugal.wordpress.com/2011/10/03/o-que-e-a-malaria/ acedido em 2014

Http://profvicenteneto.blogspot.pt/2013/01/nanoparticulas-colocadas-na-roupa.html , acedido em 2014.

Http://pt.skintoskin.eu/ , acedido em 2014.

http://qelectrotech.org/ , acedido em 2014.

Http://saudepublica.bvs.br/pesquisa/resource/pt/mdl-22565400 , acedido em 2014.

Http://sicnoticias.sapo.pt/arquivo/2013-01-24-universidade-do-minho-cria-repelente-de-mosquitos-para-aplicar-na-roupa;jsessionid=41F033A7875332D7F694966529FF28A3 , acedido em 2014.

Http://www.corposaun.com/nanoparticulas-repelentes-de-insetos/22321/ , acedido em 2014.

Http://www.dn.pt/inicio/economia/interior.aspx?Content_id=2942767&page=-1 , acedido em 2014.

Http://www.isaude.net/pt-BR/noticia/32974/geral/cientistas-portugueses-desenvolvem-nanoparticula-antimosquitos , acedido em 2014.

Http://www.publico.pt/economia/noticia/um-sucesso-nanoeconomico-1586936, acedido em 2014.

Http://www.quantasideiascabemnumaideia.com/lifestyle/ideia-inovadora-promete-manter-mosquitos-a-distancia#.u1kxe61owuk , acedido em 2014.

Iastate, http://www.ent.iastate.edu/ , acedido em 2014.

IEC (International Electrotechnical Commission), "Programmable Controllers - Part 3." CEI 61 131-3, 1993.

IEC (International Electrotechnical Commission), "GRAFCET specification language for sequential function charts", 3 ed., 2013.

IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers). 2012. "IEEE Advancing Technology for Humanity." Http://www.ieee.org/index.html. acedido em 2014.

Industrial.

Kweka, E. J., et al. Ethnobotanical study of some of mosquito repellent plants in north-eastern Tanzania. Malaria Journal, 7, (2008).

Lampazio, http://www.lampazio.pt/pdf/maquinas.pdf , acedido em 2014.

Linford, M., Soane, D.,Offord, D., 2003, LCC, *Water-repellent and soil-resistant finish for textiles*, US Patent 6544594.

Machado, J., "Conceção e realização do Comando Operacional de Sistemas Industrias de Eventos Discretos" em "Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica", Universidade do Minho, 2001.

Machado, J., "Da Especificação em Grafcet (IEC 60 848) à Implementação em Ladder (IEC 61 131 - 3)", Universidade do Minho, 2010.

Madehow, http://www.madehow.com/Volume-3/Mosquito-Repellent.html , acedido em 2014.

Medscape, http://www.medscape.com/viewarticle/814696 acedido em 2014.

Melo, Odete 2009. "Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial." MS, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Neves, J. S. M. F.. Tecnologia Têxtil, Matérias-Primas Têxteis. Porto, 1982.

Newtextiles, http://www.newtextiles.pt/ acedido em 2014.

Norma Francesa: EN 60848. 2002. *GRAFCET specification language for sequencial function charts: UTE.*

Norma Portuguesa: EN ISO 105-C06: 1994, solidez dos tintos à lavagem doméstica.

Obli, http://obli.pt/success-gadget-empresa-barcelense-cria-nanoparticula-antimosquitos-2

Oliveira, R., "Sistema de conceção de automatismos em Grafect", Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, 1991.

Peterson, C. And Coats J.. Insect repellents - Past, present and future. The Royal Society of Chemistry, 154-158 (2001).

Ribeiro, Rui. 2004." Controlo de uma Máquina de lavar por PLC". Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Rooback, http://www.rollbackmalaria.org/ , acedido em 2014.

Rouette, H. K. Encyclopedia of Textile Finishing. Springer, 2001, Alemanha.

Semat, http://www.semat.lab.uminho.pt/ acedido em 2014.

Smartinovation, http://www.smartinovation.com , acedido em 2014.

Soane, D., Offord, D., Linford, M., Millward, D., Ware, W. Jr., Erskine, L., Green, E., Lau, R., 2003, LCC, *Nanoparticle-based permanent treatments for textiles*, US Patent 6607994.

Spinpark, http://www.spinpark.pt/empresas.info.php?Lang=pt&idempresa=20 , acedido em 2014.

Sucess, http://www.success-gadget.com/ acedido em 2014

Technologies Inc, Famic, "User's Guide – Automation Studio". http://www.tekniikka.oamk.fi/~penttihu/hydraulijarjestelmat/automationstudio/AS4_GUI_EF01_008.pdf , acedido em 2014.

Unicef, http://www.unicef.pt/ ,acedido em 2014.

Unric, http://www.unric.org/pt/actualidade/31160-relatorio-das-nacoes-unidas-estima-que-a-populacao-mundial-alcance-os-96-mil-milhoes-em-2050 , acedido em 2014.

Varo, http://www.varo.com/ , acedido em 2014.

Varop, http://www.powerplus.net/6255/279136/paint-paper-tools/powx350-paint-spray-gun-120w.aspx , acedido em 2014.

Who, http://worldmalariareport.org/node/66 , acedido em 2014.

Whomap,http://www.who.int/malaria/publications/world_malaria_report/global_malaria_mapper/en/ ,acedido em 2014.

Anexo A - Especificações diversas

A-1 Máquina de lavar roupa Colston- Modelo LM 418

O tambor da máquina de lavar é acionado por um motor de indução monofásico através de uma transmissão por correia plana. Na tabela A 1 encontram-se as especificações da máquina de lavar e na figura A 1 podemos ver o motor elétrico e a correia de transmissão.

Tabela A 1 Máquina de lavar

Características da Máquina Lavar	
Marca	COLSTON
Modelo	L 418
Capacidade	5 kg
Potência	2200 W
Tensão	220 – 240 V
Frequência	50 Hz
Intensidade	16 A
Dimensões (A x L x P)	810 x 600 x 510 mm

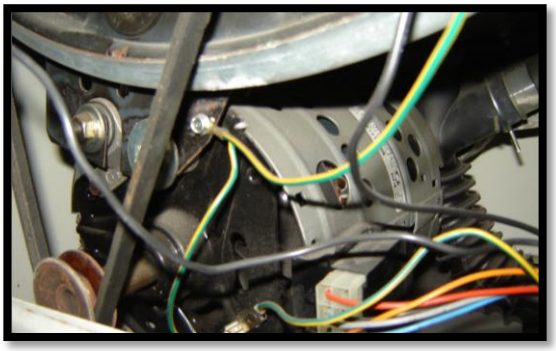


Figura A 1 Motor de indução monofásico

A-2 Eletroválvula

A entrada de água é controlada pela válvula que, quando energizado o solenóide respetivo, deixa passar a água da torneira e a encaminha através de um tubo a ela associada para a gaveta de detergente.

Na figura A 2 podemos ver a eletroválvula.

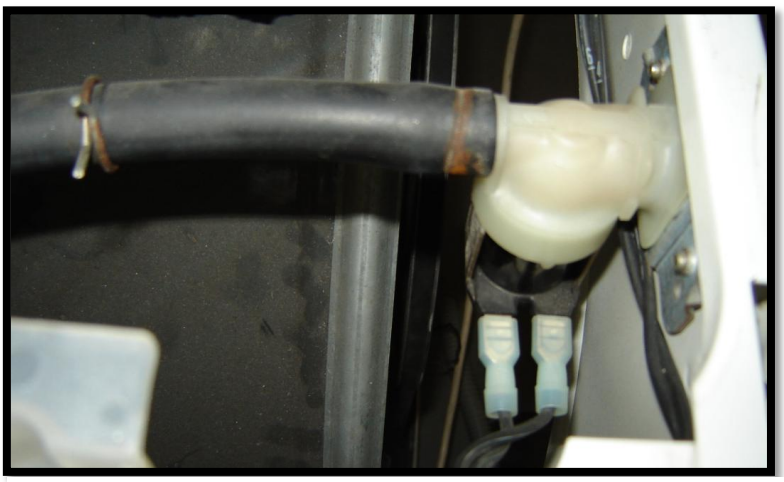


Figura A 2 Eletroválvula

A-3 Resistência / Sonda / Termostato

A água introduzida no tambor é aquecida pela resistência como se pode ver na figura A 3 a), sendo a sua temperatura monitorizada pela sonda da figura A 3 b) e controlada pelo termostato da figura A 3 c) com selector apresentado na figura A 3 d). Estes componentes estavam previstos no projeto inicial mas foram desativados dando lugar à pistola de pintura, mais relevante para este trabalho. No entanto, podem ser facilmente reintroduzidos em trabalhos futuros.

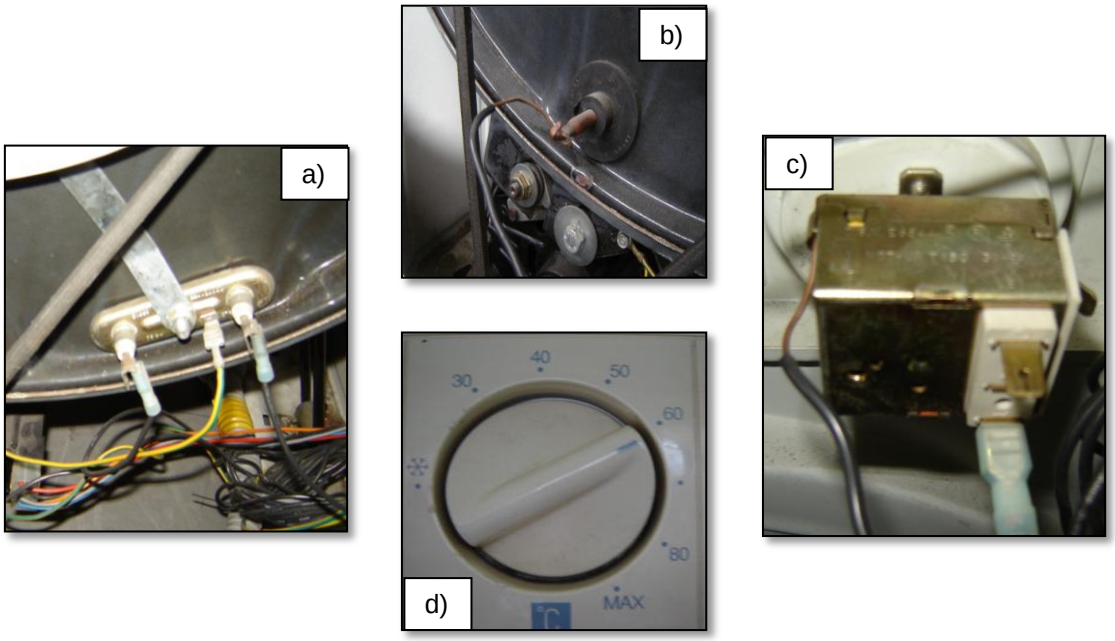


Figura A 3; a) Resistência 2000 W; b) Sonda; c) Termostato; d) Seletor

A-4 Pressostato

Pressostato modelo *Metalflex Tip HD 505 T85*. É um instrumento de controlo de pressão. Permite estabelecer a quantidade de água que entra e sai do tambor em função da pressão exercida pela mesma. Como se pode ver na figura A4 a) o tubo de esgoto e na figura A4 b) as ligações elétricas ao pressostato.

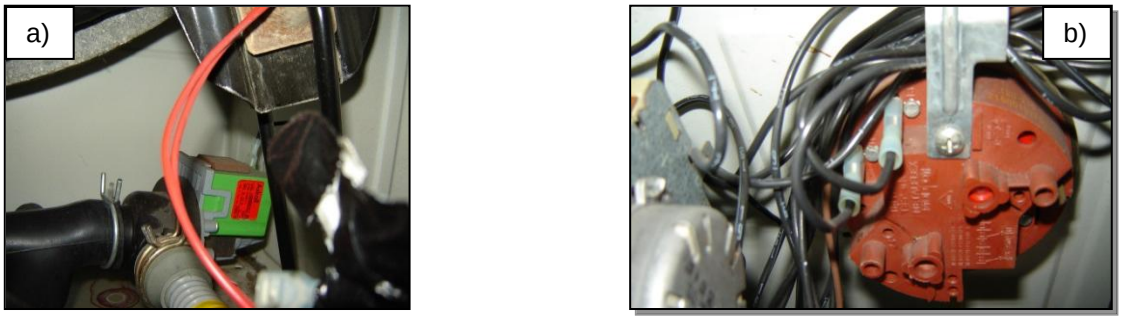


Figura A 4 Pressostato a) Tubo de esgoto b) Ligações elétricas

A-5 Botoneira de emergência

A máquina de lavar roupa encontra-se equipada com uma botoneira de emergência (figura A 5), a qual, ao ser atuada, provoca o corte da alimentação AC por intermédio da abertura de um contacto que se encontra normalmente fechado (Normally-Closed - NC) e simultaneamente fecha outro contacto que se encontra normalmente aberto (Normally-Open - NO), dando origem a um sinal numa entrada do PLC.

Figura A 5 a) Botoneira de emergência b) Contacto NO e NC

A-6 Interruptores

No painel frontal da máquina, além dos seletores de temperatura e do programador, existem dois botões como se pode ver na figura A 6.a) O botão superior da figura A 6 a) é o botão ON/OFF que irá abrir e fechar o contacto de alimentação e o botão inferior é o de centrifugação, que irá ser usado para dar início ao programa aqui desenvolvido e representado no esquema elétrico do Anexo C com a letra p. Na figura A 6 b) é possível ver as ligações elétricas dos interruptores.

Figura A 6 a) Interruptores b) Ligações elétricas

A-7 Condensadores

Na figura A 7 a) e figura A 7 b) são apresentados os condensadores instalados na máquina de lavar roupa.

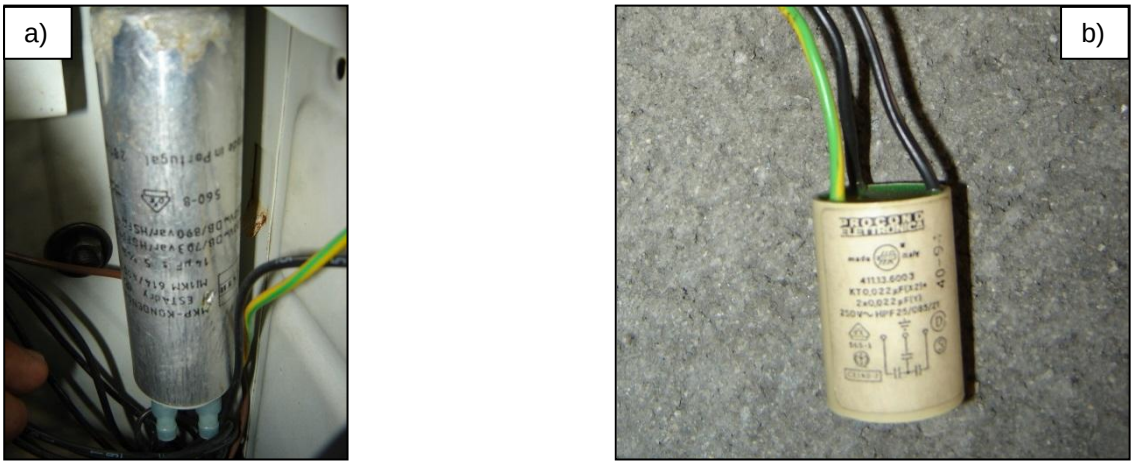


Figura A 7 a) Condensador 14 μF b) Condensador 0,022 μF

A-8 Correia e polia

Na figura A 8 a) pode-se ver a polia indesit com diâmetro de 280 mm. Na figura A 8 b) é apresentada a correia trapezoidal Indesit 3L 504.

Figura A 8 a) Polia b) Correia

A-9 PLC

Na figura A 9 são apresentadas as especificações do PLC C200H.

SYSTEM COMPONENTS OMRON. C200Hα

SYSTEM OVERVIEW

C200HX/HG/HE SPECIFICATIONS

C200Hα PLC – System Specifications

ITEM	SPECIFICATIONS
Supply voltage	AC power supply: 100 to 120/200 to 240 VAC selectable 50/60 Hz DC power supply: 24 VDC
Operating voltage range	AC power supply: 85 to 132/170 to 264 VAC DC power supply: 19.2 to 28.8 VDC
Power consumption	AC power supply: 120 VA max. DC power supply: 50 W max.
Surge current	30 A max.
Output capacity	4.6 A, 5 VDC; 0.6 A, 26 VDC; 0.8 A, 24 VDC$^{+10\%}/_{-20\%}$ (C200HW-PA204S only)
Insulation resistance	20 MΩ between AC terminals and the GR terminal at 500 VDC (see note 1)
Dielectric strength	2,300 VAC at 50/60 Hz for 1 minute between AC terminals and housing; 1,000 VAC at 50/60 Hz for 1 minute between DC terminals and housing. Leakage current: 10 mA max. (see note 1)
Noise immunity	1,500 Vp-p, pulse width: 100 ns to 1 µs, rise time: 1 ns pulse (by noise simulator)
Vibration	10 to 57 Hz; 0.075 mm amplitude, 57 to 150 Hz; acceleration: 1 G, in X, Y, and Z directions, for 80 minutes each (sweep time 8 min x 10 sweeps = 80 min); (When mounted on DIN track, 2 to 55 Hz, 0.3 G, in X, Y, and Z directions for 20 minutes each)
Shock	15G (147 m/s^2) in X, Y, and Z directions, 3 times each
Ambient temperature	Operating: 0 to 55°C (32°to 131.0°F) Storage: –20 to 75°C (-4.0 to 167.0°F) without battery
Humidity	10% to 90% (without condensation)
Atmosphere	Must be free of corrosive gases
Grounding	Less than 100 Ω
Enclosure rating	IEC IP30 (mounted in a panel)
Weight	6 kg max. (CPU: 315 g max., Power Supply Module: 510 g max., Backplane: 445 g to 1040 g)

Note: Be sure to disconnect the LG and GR terminals when conducting insulation resistance tests or dielectric strength tests. Internal components might be damaged if insulation resistance tests are repeated many times with the LG and GR terminals connected.

Figura A 9 Especificações técnicas do PLC - C200HE

A-10 CPU

Na figura A 10 são apresentadas as especificações do CPU C200H.

SYSTEM COMPONENTS OMRON. C200Hα

CPU

C200HX/HG/HE CPU SELECTION GUIDE

Consider these Application Needs when Selecting the C200Hα CPU

1. What is the required program capacity?
2. Determine total standard I/O (with expansion rack) and Special I/O requirements.
3. What communications interfaces are required?

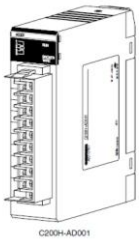
C200Hα CPU Selection Table

PROGRAM CAPACITY (WORDS)	DM (WORDS)	EM (WORDS)	BASIC INSTRUCTION PROCESSING TIME	NO. I/O PTS.	MAX. NO. EXPANSION I/O RACKS)	MAX. NO. HIGH-DENSITY I/O MODULES (GROUP 2) *NO. BELOW = TOTAL NO. OF MODULES*	MAX. NO. OF SPECIAL I/O MODULES (GROUP 1) *NO. = TOTAL NO. OF MODULES*	RS-232C	CLOCK FUNCTION	COMMUNICATIONS BOARD AVAILABLE	PART NUMBER
3.2K	4K	None	0.3 µs min.	640	2	Unavailable	10	No	No	No	C200HE-CPU11-E
7.2K	6K			880		10			Yes	Yes	C200HE-CPU32-E
								Yes			C200HE-CPU42-E

Figura A 10 Especificações técnicas do CPU - C200HE

A-11 Módulos

Na figura A 11 são apresentadas as especificações do módulo de entradas C200H ID212.



OMRON. C200Hα SYSTEM COMPONENTS

DISCRETE I/O MODULES

INPUT MODULE SPECIFICATIONS

Input Module Specifications

TYPE	NO. OF INPUTS	INPUTS PER COMMON	INPUT VOLTAGE	INPUT CURRENT	OPERATING VOLTAGE		INPUT RESPONSE TIME		MODULE-STYLE	PART NUMBER
					ON	OFF	ON	OFF		
AC Input	8 pts	8 pts.	100 to 120 VAC +10%/–15%	10 mA, 100 VAC	60 VAC min.	20 VAC max.	35 ms max.	55 ms max.	A	C200H-IA121
	16 pts.	16 pts.							B	C200H-IA122
	8 pts.	8 pts.	200 to 240 VAC +10%/–15%	10 mA, 200 VAC	120 VAC min.	40 VAC max.			A	C200H-IA221
	16 pts.	16 pts.							B	C200H-IA222
DC Input	8 pts.	8 pts.	12 to 24 VDC +10%/–15%	10 mA, 24 VDC	10.2 VDC min.	3.0 VDC max.	1.5 ms max.	1.5 ms max.	A	C200H-ID211
	16 pts.	16 pts.	24 VDC +10%/–15%	7 mA, 24 VDC	14.4 VDC min.	5.0 VDC max.			B	C200H-ID212
AC/DC Input	8 pts.	8 pts.	12 to 24 VAC/DC +10%/–15%	10 mA, 24 VDC	10.2 VDC min.	3.0 VDC max.	15 ms max.	15 ms max.	A	C200H-IM211
	16 pts.	16 pts.	24 VAC/DC +10%/–15%	7 mA, 24 VAC/DC	14.4 VDC min.	5.0 VDC max.			B	C200H-IM212

Figura A 11 Especificações técnicas do módulo C200H ID212

Na figura A 12 são apresentadas as especificações do módulo de saída C200H OC222.

SYSTEM COMPONENTS OMRON. C200Hα

DISCRETE I/O MODULES

OUTPUT MODULE SPECIFICATIONS

Output Module Specifications

No. of outputs	Rated load voltage	Max. load current	Min. switching capacity	Output response times		Leakage current	Outputs/ per common	Fuse	External power supply	Internal power consumption (VDC)	Part number
				ON	OFF						
Relay Output											Relay Output
8 pts.	250 VAC (cos ϕ = 1)/ 250 VAC (cos ϕ = 0.4)/ 24 VDC max.	2 A/pt. 8 A/8 pts.	10 mA, 5 VDC	10 ms max.	10 ms max.	---	8 pts.	---	---	10 mA max.	C200H-OC221
12 pts.		2 A/pt. 8 A/ 12 pts.					12 pts.				C200H-OC222 (see note)
16 pts.		2 A/pt. 8 A/ 16 pts.					16 pts.			50 mA max.	C200H-OC225 (see note)
5 pts.		2 A/pt. 10 A/5 pts.					1 pt.			10 mA max.	C200H-OC223
8 pts.		2 A pts. 16 A/8 pts.									C200H-OC224

Figura A 12 Especificações técnicas do módulo C200H OC222

A-12 Pistola de pintura

Na tabela A 2 são apresentadas as especificações da pistola de pintura Varo modelo Power Plus POWX350 GUN. Na figura A 13 pode-se ver a pistola de pintura.

Tabela A 2 Especificações da pistola de pintura

9 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS		
Voltagem	230-240 V	
Frequência	50 Hz	
Entrada de energia	120 W	
Taxa de fluxo máxima no bocal	320 gr/min	
Capacidade do contentor	800 ml	
Diâmetro do bocal	0,8 mm	
Viscosidade máx.	50 DIN-sec	
10 EMISSÃO SONORA		
Valores de emissão sonora, medidos em conformidade com a norma relevante.		
Nível de pressão acústica LpA	88 dB(A)	K = 3 dB(A)
Nível de potência acústica LwA	101 dB(A)	K = 3 dB(A)

Figura A 13 Pistola de pintura

A-13 Mufla

Na tabela A 3 são apresentadas as especificações da Mufla Venticell.

Tabela A 3 Especificações da Mufla

Especificações da Mufla	
Marca	Venticell
Modelo	MMM Medecenter 222
Potência Total	1890 W
Tensão	220 - 240 V
Temperatura de funcionamento	250º C
Frequência	50 Hz
Dimensões (A x L x P)	1280 x 830 x 860 mm

A-14 Termómetro

Foi usado um termómetro para retirar, com mais exatidão, as temperaturas da mufla, estando especificadas as características do termómetro modelo RS-1313 na tabela A 4.

Tabela A 4 Especificação do Termómetro

Measuring Range	K - Type : -150.0℃ to +1370.0℃ (-200.0℉ to +1999.9℉) J - Type : -150.0℃ to +1090.0℃ (-200.0℉ to +1994.0℉) T - Type : -150.0℃ to +400.0℃ (-200.0℉ to +752.0℉) E - Type : -150.0℃ to +870.0℃ (-200.0℉ to +1598.0℉) R - Type : 2.0℃ to +1767.0℃ (+35℉ to +1999.9℉) S - Type : 2.0℃ to +1767.0℃ (+35℉ to +1999.9℉) N - Type : -150.0℃ to +1300.0℃ (-200.0℉ to +1999.9℉)
Display Resolution	J-, K-, T-, E-, and N-type : 0.1℃/℉/K R- and S-type : 1.0℃/℉/K (0.1℃/℉/K only for reference)
Measurement Accuracy (According to ITS-90)	K, J, E, T, and N-Type : ± [0.05% of reading +0.5℃ (0.9℉)] [below –100℃ (-148℉) : add 0.15 % of reading for K-, J-, E-, and N-Type ; and 0.45% of reading for T-Type] R-and S-Type : ± [0.05% of reading + 2℃ (4℉)]
Temperature Coefficient	0.01% of reading + 0.03℃ per ℃ (0.05 ℉ per ℉) outside the specified +18℃ to 28℃ (+64℉ to +82℉) range [LCD ranging : below –100℃ (-148℉) : add 0.04% of reading for K-, J-, E, and N- Type; and 0.08% of reading for T- Type]
Maximum Differential Common Mode Voltage	1V (Maximum voltage difference between T1 and T2)
Input Protection	20V maximum input voltage on any Combination of input Connector
Sampling Rate	1 time/sec
Operating/Storage Conditions	0℃ ~ 40℃ < 80% RH , -10℃ ~ 60℃ < 70%RH
Power Source	6 pcs size AAA Battery
Battery Life	Approx. 200hours. (not including backlight and beeper)
Size	150(L) x72(W) x35(H)mm
Weight	Approx. 235g
Accessories	Instruction manual, Battery

Na figura A 14 podemos observar o termómetro.

Figura A 14 Termómetro

A-15 Balança

Na tabela A 5 destaca-se o intervalo de peso permitido pela balança que pode ir até 6200g e com uma resolução de 0,01g, tendo sido estes parâmetros, preponderantes na escolha da balança.

Tabela A 5 Balança Kern

KERN	PLS 6200-2A	PLS 6200-2DA	PLS 20000-1F
Weighing range (max)	6200 g	4200 g/6200 g	20 kg
Readability (d)	0.01 g	0.01 g/0.1 g	0.1 g
Reproducibility	0.01 g	0.01 g/0.1 g	0.1 g
Linearity	± 0.03 g	± 0.02 g / 0.2 g	± 0.4 g
Stabilization time (typical)	2 sec.	2 sec.	3 sec.
Minimum unit weight at piece counting	> 50 mg	> 50 mg	> 500 mg
Warm-up time	4 hours	2 hours	2 hours
Recommended adjustment weight, not added (class)	5 kg (E2)	5 kg (E2)	20 kg (E2)
Reference quantities at piece counting	10, 25, 50, 100, freely selectable		
Weighing Units	ct, g, gn, lb, mo, oz, ozt, tl (HK), tl (Singap. Malays), tl (Tw), pen		
Electric Supply	230V/50 Hz (Euro)24V AC		230V/50 Hz (Euro)9V DC
Operating temperature	+ 5° C .... + 35° C		
Humidity of air	max. 80 % (not condensing)		
Underfloor weighing	Clevis type eyelet, standard		
Housing (B x D x H) mm	210 x 340 x 100	210 x 340 x 100	210 x 340 x 100
Windshield mm	no	no	no
Weighing plate (stainless steel)	Ø 16 cm	Ø 16 cm	200 x 175 mm
Weight kg (net)	4.5 kg	4.5 kg	4 kg
Interface	RS 232C		

Na figura A 15 podemos observar a balança Kern modelo 6200-2A usada neste trabalho.

Figura A 15 Balança Kern

A-16 Tecido

Na figura A 16 podemos ver o tecido Percal composto por 50% poliéster e 50% algodão, feito com fio NE 40x40 - 110x90 (110 fios na teia x 90 fios na trama).

Foram cosidos várias amostras de tecido, tendo sido obtidas cerca de 20 amostras com dimensões próximas dos 1,2m x 1,2m cada.

Figura A 16 Tecido

Anexo B – Grafcet

Na figura A 1 é apresentado o GRAFCET correspondente ao modelo idealizado e que foi propositadamente desenvolvido para o estudo aqui documentado.

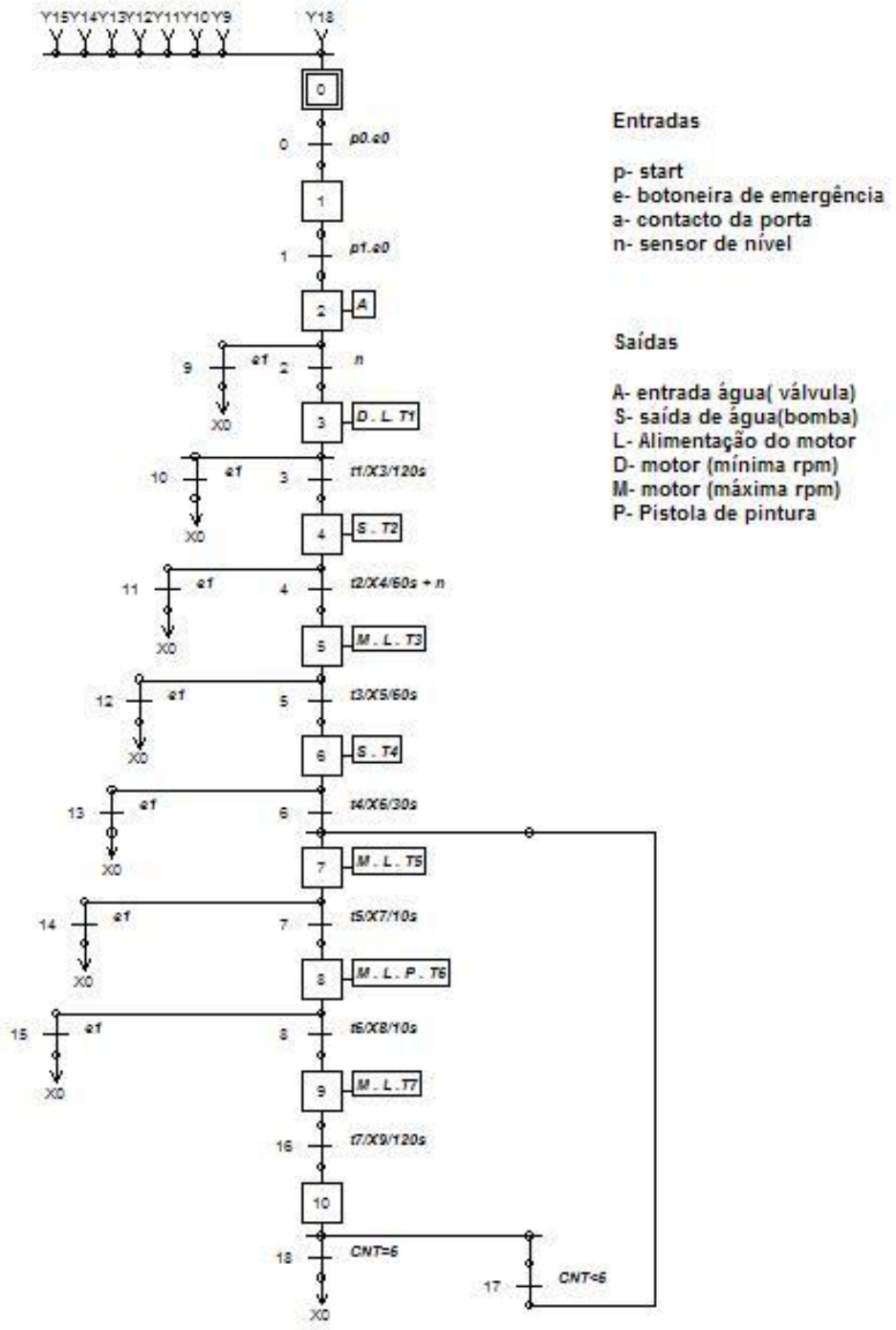


Figura B 1 Grafcet

Na tabela B 1 são apresentados as codificações para cada módulo, sendo o número correspondente ao local da ligação de cada módulo, a letra correspondente a cada componente e assim representada no GRAFCET e por fim o endereço usado no CX-Programmer para a programação em Ladder.

Tabela B 1 Codificação das entradas e saídas

Saídas				
Descrição	**Dig./Anal.**	**Número**	**Letra**	**Endereço**
Bomba hidráulica	OC222	1	A	3.01
Solenoide	OC222	2	S	3.02
Velocidade lenta	OC222	3	D	3.03
Velocidade rápida	OC222	4	M	3.04
Pistola de pintura	OC222	5	P	3.05
Alimentação do motor	OC222	6	L	3.06
Entradas				
Descrição	**Dig./Anal.**	**Número**	**Letra**	**Endereço**
Start	ID212	1	p	4.01
Botoneira de emergência	ID212	2	e	4.02
Contacto da porta	ID212	3	a	4.03
Sensor de nível	ID212	4	n	4.04

Foram utilizados sete temporizadores usando intervalos de décimas de segundo e um contador para o programa desenvolvido como se pode ver na figura B 2.

Temporizadores (#0,1 seg)	
TIM 01	#1200
TIM 02	#600
TIM 03	#600
TIM 04	#300
TIM 05	#100
TIM 06	#100
TIM 07	#1200
Contadores	
CNT 47	#006

Figura B 2 Temporizadores e Contador

Anexo C - Diagrama de Ladder

Diagrama de Ladder

As figuras C1 a C5 apresentam algumas fases do diagrama de ladder realizado.

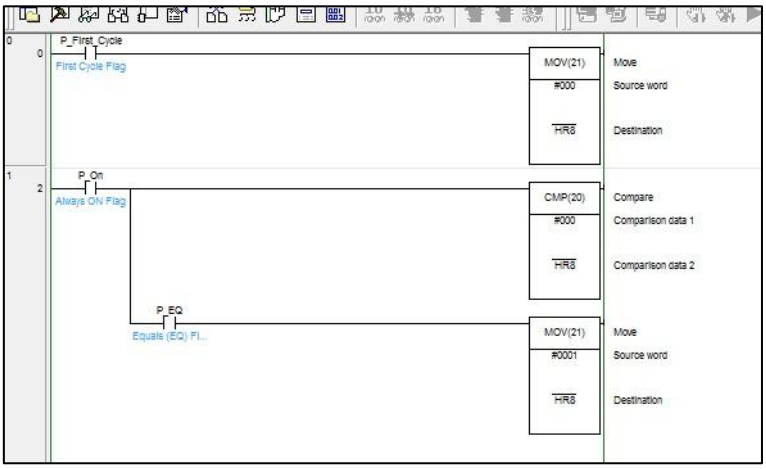


Figura C1 First Cycle

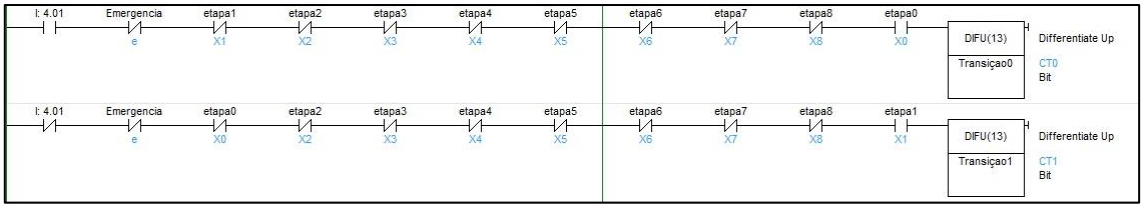


Figura C 2 Difu

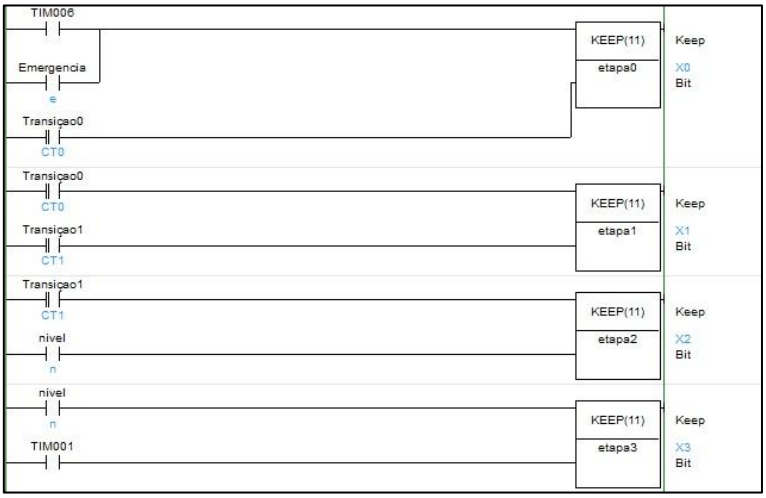


Figura C 3 Keep

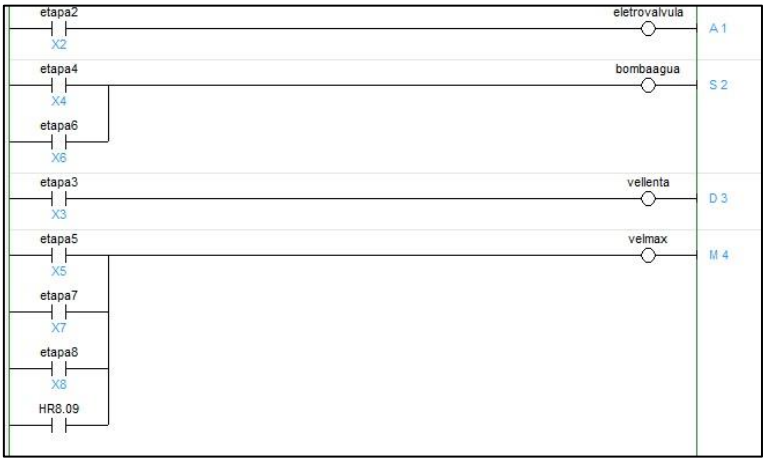


Figura C 4 Ações

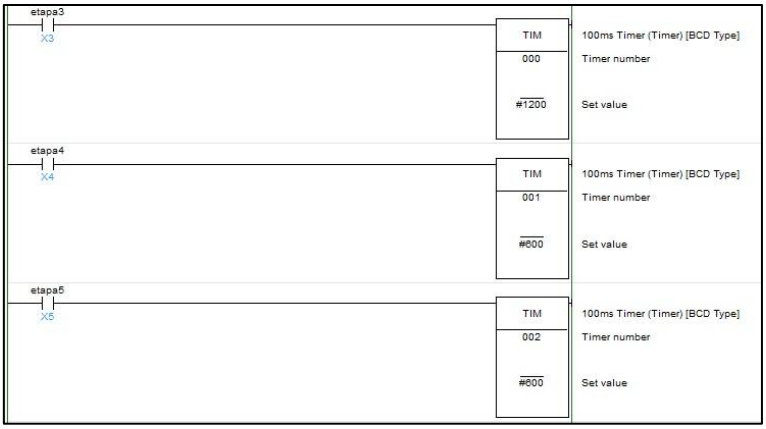


Figura C 5 TIM

Anexo D - Esquema eléctrico

Na figura D 1 é possível observar o circuito elétrico da máquina de lavar roupa.

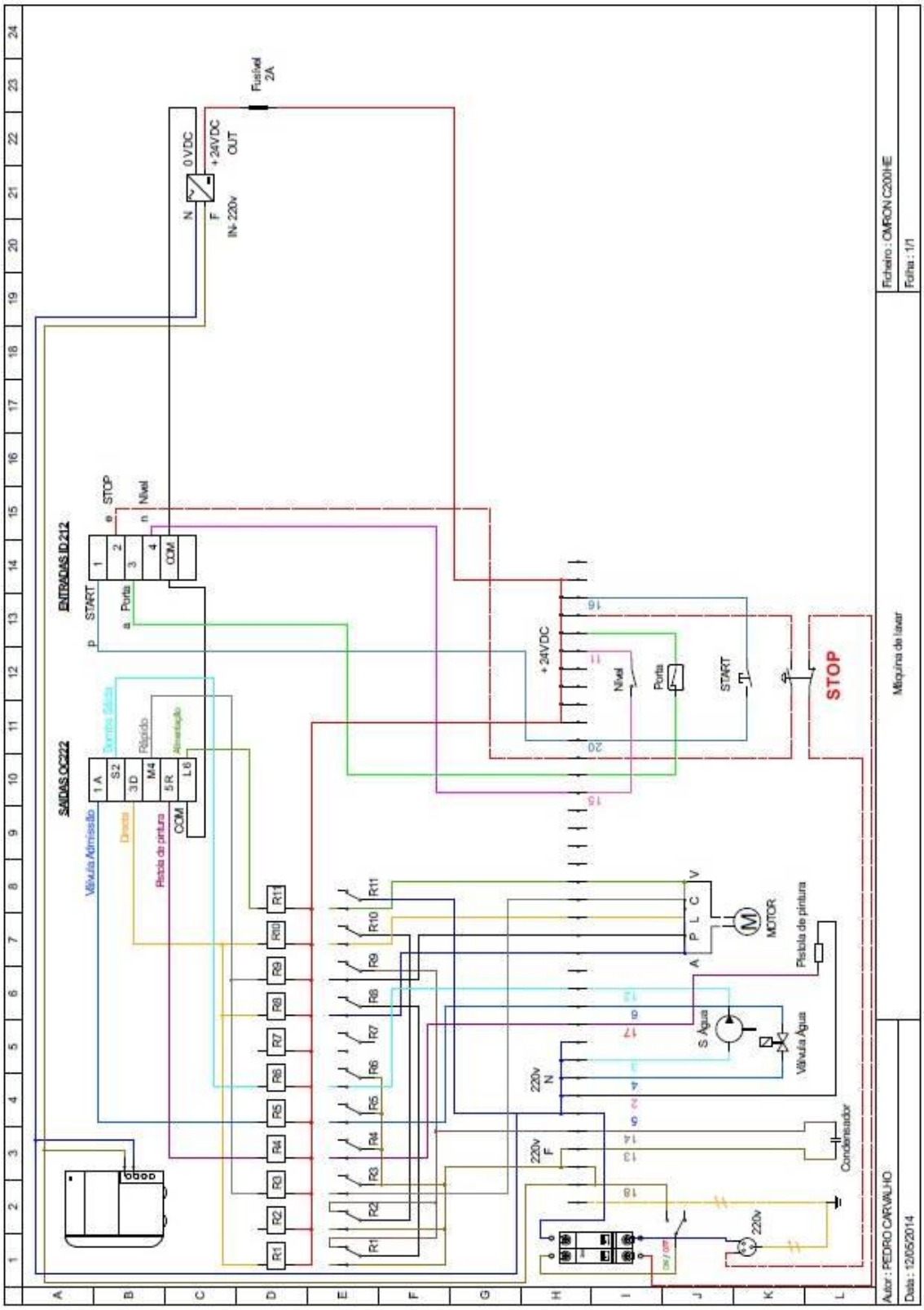


Figura D 1 Circuito Elétrico

Anexo E - Microscópio Eletrónico

Microscópio Eletrónico de Varrimento de Ultra alta resolução

Características técnicas:

- Sistema Integrado (EDS - energy dispersive spectrometer /EBSD - Electron Backscatter Diffraction), marca EDAX- Pegasus X4M

Resolução em alto-vácuo

- 1.8 nm a 1 kV (SE)
- nm a 15 kV (SE)

Resolução em baixo-vácuo

- 1.8 nm a 3 kV (Helix detector)
- 1.5 nm a 10 kV (Helix detector)

Resolução de operação em Transmissão

- 0.8 nm a 30 kV (STEM)

Tensão de aceleração: 200V até 30 kV

Canhão de eletrões: emissor de Schottky com operação automática

Corrente do feixe de eletrões: 0.3 pA a 22 nA, ajustável continuamente

Pressão na câmara da amostra (alto vácuo): $<10^{-4}$ mBar

Pressão na câmara da amostra (baixo vácuo): <2 mBar

Detetores:

- Through-lens (TLD) (Alto Vácuo) (modos SE e BSE)
- Everhardt Thornley (ETD) (Alto Vácuo) (modos SE e BSE)
- Low Vaccum (LVD) (baixo vácuo) (modos SE e BSE)
- Backscattered Electron Detector (BSED) (Alto Vácuo) (modo BSE)
- Scanning transmitted electron microscopy (STEM) (modo electrões transmitidos)
- Infrared CCD Câmara (CCD) (alto e baixo vácuo) (modo de luz e luz infravermelha)

Câmara da amostra:

- Diâmetro de 284 mm (da esquerda à direita) e 8 portos
- Platina motorizada de 4 eixos
- Platina goniométrica eucentrica
- X,Y = 50 mm, Z = 50 mm
- T = -15º - +75° (dependente da WD)
- R = 360° continuo

Resolução do processador de imagem:

- Até 3584 x 3094 pixeis

Resolução do processador de Padrões

- Até 4000 x 4000 pixeis
- Ficheiros de dados tipo: TIFF (8 or 16 bit), BMP ou JPEG
- Controlo de operação:
- Imagem simples ou quádrupla em tempo real ou da memória

Sistema integrado de microanálise por raios X (EDS) e um sistema de deteção e análise de padrões de difração de eletrões rectrodifundidos (EBSD) de marca EDAX modelo Pegasus X4M com as seguintes características:

Características do sistema EDS

- Detetor de Si (Li) tipo SEM de janela ultra fina (SUTW);
- Aquisição e análise de espectros de raios X (B-U) - qualitativo e quantitativo com correção de matriz ZAF e FIROZ;
- Captura digital de imagem SEM e seleção do ponto/região de análise;
- Mapas de perfis de raios X – por elementos, espectro integral e quantitativos.;
- Automação da aquisição de mapas de raios X em regiões múltiplas;
- Análise sequencial automática de partículas e de regiões/campos múltiplos.

Características do sistema EBSD

- Unidade de deteção de EBSD com Câmara DigiView III e detetor "Forward Scatter Detetor System";
- Software para registo e análise de padrões de difração de eletrões Retrodifundidos;
- Software para registo, processamento e análise de OIM;
- "Software Delphi" de identificação de fases combinando resultados de análise EDS e EBSD (Base de Dados ICDD - Versão Académica) (semat 2004).

Anexo F - Ficha de Segurança do Produto

Ficha de segurança do produto repele mosquito

Produto: **Partículas Repel Mosquito**

Data: 6 Setembro 2013

1.IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto: Partículas Repel Mosquito

Distribuído por: Smart Inovation, Lda

Uso do produto: Repente Mosquito para têxtil

Identificação da Empresa: SMART INOVATION, LDA

PARQUE INDUSTRIAL ACIB, LOTE 7

4755-539 VÁRZEA, BARCELOS

PORTUGAL

Número de contato: Tel.: (+351) 253834677

2.COMPOSIÇÃO / INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Identificação: Particulas Repele Mosquito

Fórmula: SiO2 e C11H21NO3

Peso Molecular. -

Nome do ingrediente CAS: 7631-86-9 e 52304-36-6

3. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS Classificação da substância ou da mistura

Classificação de acordo com o Regulamento (CE) n ° 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Irritação ocular (Categoria 2)

Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Diretiva 67/548/CEE.

Os elementos do rótulo

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) n ° 1272/2008 [CLP]

Pictograma

Palavra-sinal: Atenção

Advertência de perigo (s)

H319 Provoca irritação ocular grave.

Declaração de precaução (s)

P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTATO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contato, retire-as, se tal lhe for possível.

Suplementares Frases de perigo: nenhum

Outros perigos: nenhum

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação: Afastar-se do produto e permanecer ao ar livre. Se necessário consulte o médico.

Contato com os olhos: Lavar imediatamente com água, durante, pelo menos 15 minutos. Consulte um médico se os sintomas persistirem.

Contato com a pele: Remova a roupa contaminada. Lave a área afetada com sabão e água. Consulte um médico se os sintomas persistirem.

Ingestão: Beber água e obter aconselhamento médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono, óxidos de silício

Precaução para bombeiros

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

Outras informações

Não há dados disponíveis

6. MEDIDAS DE LIBERTAÇÃO ACIDENTAL

Precauções pessoais, equipamentos de proteção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de proteção pessoal. Evite respirar os vapores, névoa ou gás. Assegurar ventilação adequada.

Precauções ambientais

Prevenir dispersão ou derramamento.

Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Impregnar com material absorvente inerte e eliminar.

7.MANUSEIO E ARMAZENAGEM

Precauções para manuseio seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação de vapor ou névoa. Medidas usuais de proteção preventiva contra incêndio.

Condições de armazenamento seguro, incluindo incompatibilidades

Guarde em lugar fresco. Manter o recipiente bem fechado em local seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser selados cuidadosamente e mantidos em posição vertical para evitar fugas.

8.CONTROLE DE EXPOSIÇÃO / PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Parâmetros de controlo

Componentes com parâmetros de controlo no local de trabalho

Controlo da exposição

Medidas de controlo de engenharia

Manusear de acordo com a boa higiene industrial e prática de segurança. Lavar as mãos antes dos intervalos e no final do dia de trabalho.

Equipamentos de proteção individual

Proteção ocular / facial

Óculos de segurança com anteparos laterais acordo com EN 166. Uso de equipamentos para proteção dos olhos testado e aprovado segundo as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (EUA) ou EN 166 (UE).

Proteção da pele

Manusear com luvas. As luvas de proteção selecionadas devem satisfazer as especificações da Diretiva da UE 89/686/EEC e EN 374.

Proteção do corpo

Roupas impermeáveis, o tipo de equipamento de proteção devem ser escolhidas de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Informações sobre propriedades físicas e químicas

a)Aspeto: líquido Cor: incolor

b)Odor: dados não disponíveis

c)Limite de odor: dados não disponíveis

d)pH: 8

e)O ponto de fusão / congelação: dados não disponíveis

f)faixa de ebulição inicial e ponto de ebulição: 120 ° C

g)O ponto de inflamação: 135 ° C

h)Taxa de evaporação: dados não disponíveis

i Inflamabilidade) (sólido, gás): dados não disponíveis

j)Superiores / inferior ou limites de explosão: dados não disponíveis

k)Pressão de vapor: dados não disponíveis

l)Densidade do vapor: dados não disponíveis

m)Densidade Relativa: dados não disponíveis

n)A solubilidade em água: dados não disponíveis

o)Coeficiente de partição noctanol / água log Pow: dados não disponíveis

p)a temperatura de autoignição: dados não disponíveis

q)Temperatura de decomposição): dados não disponíveis

r)Viscosidade: dados não disponíveis

s)Propriedades explosivas: dados não disponíveis

10.ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Reatividade

Não há dados disponíveis

Estabilidade química

Não há dados disponíveis

Possibilidade de reações perigosas

Não há dados disponíveis

Condições a evitar

Não há dados disponíveis

Materiais incompativeis

Ácidos, bases, agentes oxidantes

Produtos perigosos da decomposição

Não há dados disponíveis

11.INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Efeitos de órgãos-alvo: Nenhum

12.INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Geral: Evitar a contaminação do solo, solo e água de superfície.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE ELIMINAÇÃO

Resíduos de métodos de tratamento

Em contato com um serviço de eliminação de resíduos profissional para descartar este material.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Número ONU: ADR / RID: - IMDG: - IATA: -

UN nome apropriado para embarque

ADR / RID: Mercadorias não perigosas

IMDG: Mercadorias não perigosas

IATA: Mercadorias não perigosas

Transporte perigo classe (s) ADR / RID: - IMDG: - IATA: -

Grupo de embalagem ADR / RID: - IMDG: - IATA: -

Riscos ambientais

ADR / RID: não IMDG poluente Marítimo: não IATA: não

Precauções especiais para usuários

Não há dados disponíveis

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Esta folha de dados de segurança em conformidade com os requisitos do Regulamento (CE) n ° 1907/2006.

Segurança, saúde e meio ambiente regulamentos / legislação específica para a substância ou mistura

Não há dados disponíveis

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

FICHA DE SEGURANÇA

Produto: **Auxiliares Repel Mosquito**

Data: 6 Setembro 2013

1.IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto: Auxiliares Repel Mosquito

Distribuído por: Smart Inovation, Lda

Uso do produto: Repente Mosquito para têxtil

Identificação da Empresa: SMART INOVATION, LDA

PARQUE INDUSTRIAL ACIB, LOTE 7

4755-539 VÁRZEA, BARCELOS

PORTUGAL

Número de contato: Tel.: (+351) 253834677

2.COMPOSIÇÃO / INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Identificação: Auxiliares Repel Mosquito

Fórmula: -

Peso Molecular. -

Nome do ingrediente: Amaciadores e dispersantes

3. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS Classificação da substância ou da mistura

Classificação de acordo com o Regulamento (CE) n ° 1272/2008 [EU-GHS/CLP]

Irritação ocular (Categoria 2)

Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Diretiva 67/548/CEE.

Os elementos do rótulo

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) n ° 1272/2008 [CLP]

Pictograma

Palavra-sinal: Atenção

Advertência de perigo (s)

H319 Provoca irritação ocular grave.

Declaração de precaução (s)

P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTATO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contato, retire-as, se tal lhe for possível.

Suplementares Frases de perigo: nenhum

Outros perigos: nenhum

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação: Afastar-se do produto e permanecer ao ar livre. Se necessário consulte o médico.

Contato com os olhos: Lavar imediatamente com água, durante, pelo menos 15 minutos. Consulte um médico se os sintomas persistirem.

Contato com a pele: Remova a roupa contaminada. Lave a área afetada com sabão e água. Consulte um médico se os sintomas persistirem.

Ingestão: Beber água e obter aconselhamento médico.

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono, óxidos de silício

Precaução para bombeiros

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

Outras informações

Não há dados disponíveis

6. MEDIDAS DE LIBERTAÇÃO ACIDENTAL

Precauções pessoais, equipamentos de proteção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de proteção pessoal. Evite respirar os vapores, névoa ou gás. Assegurar ventilação adequada.

Precauções ambientais

Prevenir dispersão ou derramamento.

Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Impregnar com material absorvente inerte e eliminar.

7.MANUSEIO E ARMAZENAGEM

Precauções para manuseio seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a inalação de vapor ou névoa. Medidas usuais de proteção preventiva contra incêndio.

Condições de armazenamento seguro, incluindo incompatibilidades

Guarde em lugar fresco. Manter o recipiente bem fechado em local seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser selados cuidadosamente e mantidos em posição vertical para evitar fugas.

8.CONTROLE DE EXPOSIÇÃO / PROTEÇÃO INDIVIDUAL

Parâmetros de controlo

Componentes com parâmetros de controlo no local de trabalho

Controlo da exposição

Medidas de controlo de engenharia

Manusear de acordo com a boa higiene industrial e prática de segurança. Lavar as mãos antes dos intervalos e no final do dia de trabalho.

Equipamentos de proteção individual

Proteção ocular / facial

Óculos de segurança com anteparos laterais acordo com EN 166. Uso de equipamentos para proteção dos olhos testado e aprovado segundo as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (EUA) ou EN 166 (UE).

Proteção da pele

Manusear com luvas. As luvas de proteção selecionadas devem satisfazer as especificações da Diretiva da UE 89/686/EEC e EN 374.

Proteção do corpo

Roupas impermeáveis, o tipo de equipamento de proteção devem ser escolhidas de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Informações sobre propriedades físicas e químicas

a)Aspeto: líquido Cor: incolor

b)Odor: dados não disponíveis

c)Limite de odor: dados não disponíveis

d)pH: 8

e)O ponto de fusão / congelação: dados não disponíveis

f)faixa de ebulição inicial e ponto de ebulição: 120 ° C

g)O ponto de inflamação: 135 ° C

h)Taxa de evaporação: dados não disponíveis

i Inflamabilidade) (sólido, gás): dados não disponíveis

j)Superiores / inferior ou limites de explosão: dados não disponíveis

k)Pressão de vapor: dados não disponíveis

l)Densidade do vapor: dados não disponíveis

m)Densidade Relativa: dados não disponíveis

n)A solubilidade em água: dados não disponíveis

o)Coeficiente de partição noctanol / água log Pow: dados não disponíveis

p)a temperatura de autoignição: dados não disponíveis

q)Temperatura de decomposição): dados não disponíveis

r)Viscosidade: dados não disponíveis

s)Propriedades explosivas: dados não disponíveis

10.ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Reatividade

Não há dados disponíveis

Estabilidade química

Não há dados disponíveis

Possibilidade de reações perigosas

Não há dados disponíveis

Condições a evitar

Não há dados disponíveis

Materiais incompativeis

Ácidos, bases, agentes oxidantes

Produtos perigosos da decomposição

Não há dados disponíveis

11.INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Efeitos de órgãos-alvo: Nenhum

12.INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Geral: Evitar a contaminação do solo, solo e água de superfície.

13. CONSIDERAÇÕES SOBRE ELIMINAÇÃO

Resíduos de métodos de tratamento

Em contato com um serviço de eliminação de resíduos profissional para descartar este material.

14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Número ONU: ADR / RID: - IMDG: - IATA: -

UN nome apropriado para embarque

ADR / RID: Mercadorias não perigosas

IMDG: Mercadorias não perigosas

IATA: Mercadorias não perigosas

Transporte perigo classe (s) ADR / RID: - IMDG: - IATA: -

Grupo de embalagem ADR / RID: - IMDG: - IATA: -

Riscos ambientais

ADR / RID: não IMDG poluente Marítimo: não IATA: não

Precauções especiais para usuários

Não há dados disponíveis

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Esta folha de dados de segurança em conformidade com os requisitos do Regulamento (CE) n º 1907/2006.

Segurança, saúde e meio ambiente regulamentos / legislação específica para a substância ou mistura

Não há dados disponíveis

16. OUTRAS INFORMAÇÕES
